



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**JARNO LAITINEN**

**Öljyhiilivedyillä pilaantuneen hiekkamaan in situ käsittely  
elektro-Fenton menetelmällä**

Diplomityö

Tarkastaja: Prof. Tuula Tuhkanen (FT)  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 8. joulukuuta 2010

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö ja energiatekniikan koulutusohjelma

LAITINEN, JARNO: Öljyhiilivedyillä pilaantuneen hiekkamaan in situ käsittely elektro-Fenton menetelmällä

Diplomityö: 58 sivua, 9 liitettä  
Lokakuu 2010

Pääaine: Ympäristöbiotekniikkaa

Tarkastaja: Prof. Tuula Tuhkanen (FT)

Rahoittajat: TEKES, SYMBIO-ohjelma, Biokunto -projekti

Avainsanat: In-situ, Elektrokineetiikka, Kemiallinen hapetus, ISCO, ECGO, Fenton

Ympäristön saastuminen teollisen toiminnan seurauksena aiheuttaa yhteiskunnille riskejä ympäristöterveyden ja aluekehityksen osalta. Näiden riskien vähentäminen kustannus- ja ekotehokkaasti on haastava tehtävä. Tärkeässä roolissa saastuneen ympäristön kunnostamisessa on uusien tehokkaiden in situ teknologioiden kehittäminen ja soveltaminen. Kansainvälisesti merkittävää huomiota ovat saaneet elektrokineettiset ja kemialliset in situ kunnostusmenetelmät. Tutkimuksen tavoitteena oli tutkia lähdekirjallisuuden avulla menetelmien tieteellistä taustaa ja sovelluksia, mallintaa menetelmiä laboratoriomittakaavassa koereaktoreissa, sekä soveltaa tuloksia pilot-mittakaavan kenttäkokeessa.

Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeissa käytettiin viittä koereaktoriasetelmaa, joissa nollanäytteeseen verrattiin kemiallista hapetusta, elektrokineetiikkaan yhdistettyä kemiallista hapetusta, elektrokemiaan yhdistettyä kemiallista hapetusta, sekä elektrokemiallista hapetusta. Kokeessa tutkittiin mineraaliöljyfraktioiden C10-C40 reduktiota matriisissa, sekä metallien ja pH:n muutosta. Kaikilla koejärjestelyillä saavutettiin keskimäärin 15 % reduktio mineraaliöljypitoisuuksissa. Tasalaatuisin tulos reaktorimatriisissa saavutettiin kemiallisella hapetuksella, käyttäen 0,05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liuosta.

Pilot-mittakaavan kenttäkokeissa sovellettiin kemiallista hapetusta ja elektrokemiallista hapetusta. Myös kentällä tutkittiin mineraaliöljyjen reduktiota, sekä tarkkailtiin ympäristön tilan muutoksia. Kenttäkokeissa saavutettiin tavoitesyvyydellä 0-3 metriä maanpinnasta kokonaisreduktio 88 %, vastaten 19,7 tn mineraaliöljyä. Koetoiminnan aikana maaperään syötettiin yhteensä 17,1 tn hapetinta (100 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ja 193 kWh sähköenergiaa. Jäännöspitoisuudet tavoitesyvyydellä alittivat keskimääräisesti mineraaliöljyjen osalta 1000 mg/kg.

Elektrokineetiikka ei laboratorioskokeiden perusteella tehostanut mineraaliöljyjen kunnostusta kuivassa hiekkamaassa. Myöskään sähkökemiallisten reaktioiden vaikutusta mineraaliöljyjen reduktioon ei saatu varmennettua laboratorioskokeissa tai pilot-mittakaavan kenttäkokeissa. Kemiallinen hapetus ei laboratorioskokeiden perusteella osoittautunut lupaavaksi menetelmäksi mineraaliöljyjen kunnostuksessa, mutta pilot-mittakaavan kenttäkokeissa menetelmällä saavutettiin korkea kokonaisreduktio. Kemiallisella hapetuksella on tutkimuksen pohjalta potentiaalia toimia tehokkaana in situ kunnostusmenetelmänä, jos kenttämittakaavan applikaatiot saadaan tuotteistettua ja kaupallistettua.

# ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Technology

LAITINEN, JARNO:	In situ treatment of petroleum oil contaminated sandy soils with electro-Fenton method
MSc. Thesis:	58 pages, 9 Appendices October 2010
Major:	Environmental Biotechnology
Examiner:	Prof. Tuula Tuhkanen (PhD)
Funder:	TEKES, SYMBIO-program, Biokunto -project
Keywords:	In-Situ, Electrokinetics, Chemical oxidation, ISCO, ECGO, Fenton

Environmental pollution due to widespread industrialization has caused societies emerging risks on environmental health and regional development. The reduction of these risks both cost- and eco-efficiently is a challenging task. Major tools in reducing environmental pollution are novel in situ remediation technologies. Therefore the development and application of electrokinetic and chemical in situ remediation have gained international attention. This study focused on the research of those novel technologies. The methods used were literary review on the scientific theoretical background and applications history, followed by comparative laboratory scale microcosm study and finally pilot-scale field trial.

In the laboratory scale microcosm study five experimental setups were used. The study compared against reference blank; chemical oxidation, electrokinetically enhanced chemical oxidation, combination of electrochemical and chemical -oxidation and electrochemical oxidation alone. The study focused on analyzing the reduction of petroleum oil fractions C10-C40 in the soil matrix and the changes in soil metal content and matrix pH. In all experimental setups, an average 15 % reduction in petroleum oil concentrations was achieved. Most uniform reduction and minimal environmental disturbance was achieved in the microcosm matrix with chemical oxidation, using 0,05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution as oxidant.

In the pilot-scale field trial only chemical oxidation and electrochemical oxidation were compared. The field study focused similarly on the reduction of petroleum oil fractions C10-C41 in the soil matrix and the changes in environmental physico-chemical parameters in soil and groundwater. A total reduction of 88 % was achieved in the target depth of 0-3 meters from ground level, corresponding to 19,7 tn of petroleum oil removed. Throughout the field trial a total of 17,1 tn of oxidant (100 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and 193 kWh of electricity were used. The remaining total petroleum oil concentrations in the soil at the end of the trial were on average below 1000 mg/kg.

Electrokinetic remediation did not enhance significantly the petroleum oil reduction in sandy soils in laboratory scale. Electrochemical reactions for petroleum oil degradation were also not observed or identified either in laboratory or pilot-scale experiments. Chemical oxidation did not achieve cost- and eco-efficient results in laboratory scale experiments, but achieved a high total reduction for petroleum oil in pilot-scale field trial. Based on these results chemical oxidation has potential to act as an effective in situ technology for environmental remediation, if the field scale applications can be commercialized.

# SISÄLLYS

1. JOHDANTO .....	1
1.1. Pilaantuneen ympäristön kunnostus .....	1
1.2. Tutkimuksen tavoitteet .....	4
2. TEOREETTINEN TAUSTA .....	5
2.1. Uudet in situ kunnostusmenetelmät .....	5
2.2. Kemiallinen hapetus .....	6
2.2.1. Fenton ja Fenton kaltaiset reaktiot .....	6
2.3. Elektrokinetiikka .....	9
2.3.1. Elektrokineettiset prosessit .....	10
2.3.2. Elektrokemiallinen hapetus .....	12
2.4. Yhdistelmäteknologiat .....	13
2.4.1. Elektro-Fenton .....	13
3. MATERIAALIT JA MENETELMÄT .....	15
3.1. Tutkimuskohteen kuvaus .....	15
3.1.1. Sijaintipaikan ympäristö .....	15
3.1.2. Maaperä .....	17
3.1.3. Pohjavesi .....	19
3.1.4. Tunnettu pilaantuminen .....	20
3.2. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeet .....	22
3.2.1. Koejärjestelyt .....	23
3.2.2. Näytteenotto .....	28
3.3. Pilot-mittakaavan kenttäkokeet .....	29
3.3.1. Koejärjestelyt .....	30
3.3.2. Näytteenotto .....	33
3.4. Analytiikka .....	36
4. TULOKSET JA TARKASTELU .....	37
4.1. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeet .....	37
4.2. Pilot-mittakaavan kenttäkokeet .....	43
5. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	50
LÄHTEET .....	53



## LIITTEET

- Liite 1. Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista
- Liite 2. Tutkimusalueen PPK asemapiirros (1:500)
- Liite 3 & 4. Tutkimusalueen PPK maaperän poikkileikkaukset ja rakeisuuskäyrät
- Liite 5. Tutkimusalueen PPK pohjavesi- ja maaperänäytepisteet
- Liite 6. Tutkimusalueen PPK pohjavesikaivojen putkikortit
- Liite 7. Tutkimusalueen PPK kenttäasennusten sijainnit
- Liite 8. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeiden analyysitulokset
- Liite 9. Pilot-mittakaavan kenttäkokeiden analyysitulokset

# TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

AC	Alternative current
AOP	Advanced Oxidation Process
BAT	Best available technology
C10-C40	Mineraaliöljyn fraktiot
DC	Direct current
ECGO	Electro Chemical Geo Oxidation
ECRT	Electro Chemical Remediation Techniques
ex-situ	Mualla toteutettava käsittely
FINAS	Finnish Accreditation Service
in situ	Paikallatapahtuva käsittely
IP	Induced Polarization
ISCO	In situ Chemical Oxidation
LOI	Loss On Ignition
m.p.a.	Metriä maan pinnan alla
m.p.y.	Metriä meren pinnan yläpuolella
massa-%	Massaprosentti
milli-Q	Tislattu, de-ionisoitu vesi, Millipore™
n.d.	None detected
NOM	Natural organic matter
PAH	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt
PAH-16epa	U.S. EPA luokittelemat 16 kriittistä PAH yhdistettä
PEH	Korkeatiheyksinen polyeteeni
PEM	Keskitiheyksinen polyeteeni
PEX	Ristisilloitettu polyeteeni
PVC	Polyvinyylikloridi
Redox	Reduction / Oxidation
rpm	Revolutions Per Minute
SAMASE	Saastuneiden maa-alueiden selvitys
SP	Standard Polarization
STP	Standardi lämpötila ja paine, ilma 273.15 K ja 105 pascals
SYKE	Suomen ympäristökeskus
TEKES	Teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus
TTY	Tampereen teknillinen yliopisto
vol-%	Tilavuusprosentti

# 1. JOHDANTO

## 1.1. Pilaantuneen ympäristön kunnostus

Ympäristön pilaantuminen on ollut merkittävä yhteiskunnille rasitteita luova tekijä viimeisten vuosisatojen aikana, minkä kustannukset ovat alkaneet kuitenkin ilmetä vasta lähivuosikymmeninä. Teollistumisen sivutuotteena ja inhimillisen tiedostamattomuuden ajamana ihminen on onnistunut saastuttamaan ympäristönsä, vesistönsä ja maaperänsä, toinen toistaan myrkyllisemmällä teollisilla yhdisteillä. Tämä kestämaton kehitys ei ole vielä edes päätöksessään, vaan ihmiskunta luo jatkuvasti uusia kemikaaleja ja prosesseja, tuntematta tarkoin niiden tulevaisuuden riskejä. Aiemmatkin saasteet ovat edelleen ympäristössämme ja tunnistamme jatkuvasti uusia niiden tuomia riskejä ihmisille ja ympäristölle.

Yhteiskunnallinen kehitys missä globaali diskurssi on siirtynyt rajoittamattomasta kasvusta kestäväan kehitykseen ja yhteiskuntavastuuseen, on edistänyt kunnostustarpeen määrittämistä pilaantuneen ympäristön osalta. Tieteen tunnistaessa uusia riskejä ja kehittäessä menetelmiä saasteiden eko- ja kustannustehokkaaseen kunnostamiseen, asettavat poliitikot ja kansalaisyhteiskunta vaateita yrityksille lakien, asetusten ja kuluttajakäyttäytymisen kautta näiden riskien poistamiseksi ja vähentämiseksi. Painopiste pilaantuneen ympäristön kunnostuksessa onkin tällä hetkellä jakaantunut riskien ja ympäristövaikutusten tutkimisen, sekä kunnostusmenetelmien kehittämisen kesken. Yhä suurempi osa viimeksi mainitusta toteutetaan yritysten ja julkisen sektorin yhteistyönä, edellä mainitun ollessa enemmän julkisen sektorin toimijoiden, kuten valtion ja sen tutkimuslaitosten kehityskohteenä. Erityisesti Euroopassa tätä kehitystä on edistänyt mm. 'saastuttaja maksaa' – periaatteen integroiminen päätösjärjestelmiin sekä toiminnan siirtyminen puhtaasti laboratoriopohjaisesta tutkimustoiminnasta kansainväliseksi kaupallisen mittakaavan toiminnaksi.

Uusien teknologioiden taustalla olevien tieteellisten teoreettisten perusperusperiaatteiden saavuttaessa tietyn tason jossa menetelmien toimintaperiaatteet tunnetaan riittävästi, siirtyvät tieteen ja talouden rajapinnassa olevat markkinatoimijat aktiivisesti kehittämään ja soveltamaan näitä suuremmassa mittakaavassa. Tämä sama ilmiö toteutuu myös pilaantuneen ympäristön kunnostuksessa, jonka ympärille on kehitetty jo useita kansainvälisesti tunnettuja ja täydessä mittakaavassa toimivia kunnostustekniikoita. Eroja menetelmien soveltamisten välillä löytyy kansallisesti ja maantieteellisesti, riippuen mm. voimassaolevista työ- ja ympäristölainsäädännöistä sekä geohydrologisista ympäristöolosuhteista, jotka vaihtelevat ajasta ja paikasta riippuen.

Kansainvälisesti kunnostuspaine kasvaa nopeimmin alueilla joissa myös asutus on tiheintä. Useat kehittyvät maat ovat heräämässä ympäristön pilaantumisen aiheuttamiin ongelmiin. Pelkästään Kiinassa Ministry of Environmental Protection on havainnut mittauksissaan yli 100000 km<sup>2</sup> viljelykelpoista maata jo pilaantuneen ja pilaantunutta vettä käytettävän lisäksi yli 20000 km<sup>2</sup> maa-alueen kasteluun (Qi, 2007). Kiina onkin asettanut kansallisessa yhdennessätoista ympäristönsuojelusuunnitelmassaan (2006-2010) maaperän pilaantumisen hallinnan ja estämisen tavoitteekseen, velvoittaen alueelta muuttavat yritykset kunnostamaan jälkeensä jättämät alueet ja välttämään pilaantuneen veden käyttämistä maan kasteluun (Ministry of Environmental Protection, PRO.C., 2005). Suomessa viimeisin laaja pilaantuneisiin maa-alueisiin keskittynyt kartoitus toteutettiin vuosina 1989 - 1994 silloisen SAMASE –projektin (Saastuneiden maa-alueiden selvitys) toimesta. Raportissa arvioitiin, että seuraavan 20 vuoden kuluessa on Suomessa tarpeen kunnostaa lähes 1200 saastunutta maa-aluetta, lisäksi arvioitiin saastuneita maa-alueita olevan yhteensä noin 10 000 (Ympäristöministeriö, 1994). Vuoteen 2008 mennessä, SAMASE raportin jälkeisenä 15 vuotena Suomessa kunnostettiin noin 4000 pilaantunutta aluetta (Jaakkonen, 2008), mikä vastaa yli kolminkertaista määrää aiempaan arvioon. Myös lainsäädäntö pilaantuneen maaperän tunnistamisessa ja kunnostamisessa on siirtynyt kohti Eurooppalaista riskiperustaista pilaantuneisuuden tunnistamista (VNa 214/2007), jossa kunnostustarvetta arvioidaan pilaantumisen aiheuttamien riskien kautta, suorien raja-arvovertailujen sijasta. Lisäksi tiedon keruu ympäristön tilasta on muuttunut kuluneina vuosina kohti keskitetympiä kansallisia tietojärjestelmiä ja nykyisessä 'maaperän tilan' tietojärjestelmässä onkin kirjattuna tietoja runsaasta 21 000 maa-alueesta, joilla maaperä saattaa olla pilaantunut, maaperän tiedetään pilaantuneen tai maaperä on kunnostettu (Ympäristö.fi 2010a).

On selvää, että niin kansainvälisesti kuin Suomessakin ympäristön pilaantuneisuuden tunnistaminen muuttuu yhä laajemmaksi yhteiskunnalliseksi ilmiöksi ja monimutkaisemmaksi prosessiksi. Yksinkertaisimmat kohteet, kuten purettavat huoltoasemat, alkavat olla laajalti kunnostettuja, myös osittain niille SOILI –ohjelman kautta kanavoidun erityistuen ansiosta. Yhä useampi nykyisistä kunnostuskohteista sijaitsee alueilla, joissa perinteiset tekniikat kuten massanvaihto eivät ole mahdollisia johtuen alueen muusta käytöstä, olemassa olevista rakenteista tai näiden huomioimisesta aiheutuvista kustannuksista. Näiden kohteiden kunnostaminen vaatii uudenlaisia lähestymistapoja kuin tyypillinen massanvaihto, joka vastasi vielä noin 85 % (91 % eristyksen kanssa) Suomessa käytetyistä kunnostusmenetelmistä vuonna 2006 (Jaakkonen, 2008). Ympäristön kunnostukselle asetetaan usein kuitenkin suhteellisen lyhyt aikajakso, johtuen alueellisista kehitystarpeista. Globalisoituva liiketoimintaympäristö ja monikansallisten yritysten toiminta lisää myös odotusarvoa muualla onnistuneesti sovellettujen tekniikoiden käyttämiseen laajemmin. Oman lisävaateensa Suomessa menetelmävalintaan tuo myös ilmastonmuutoksen ajama kunnostuksen elinkaariarviointi (Ympäristö.fi 2010b), sekä pyrkimys käyttää parasta saatavilla olevaa teknologiaa (BAT).

Ympäristötekniikassa, johon myös pilaantuneen ympäristön kunnostus voidaan lukea, on teorian ja teknologian kehityksellä kansantaloudellista merkitystä. Tästä syystä kansallisen osaamisen lisäämiseen tähtäävät ohjelmat, kuten TEKESin koordinoima SYMBIO ohjelma ja sen osaprojektit kuten BIOKUNTO, ovat oleellisessa roolissa kansallisen kilpailukyvyn edistämässä. Pilaantuneen ympäristön kunnostuksen kehitystyö on historiallisesti tapahtunut pääosin Yhdysvalloissa (Superfund –ohjelmat), sekä Keski-Euroopassa, kuten Hollannissa. Näillä sosiomaantieteellisillä alueilla on pitkä teollinen historia, mistä johtuen niiden ympäristöt ovat pilaantuneet laajoilta alueilta moninaisilla riskiä aiheuttavilla antropogeenisillä yhdisteillä. Teollisuustuotannon fokuksen ja maailmantalouden painopisteiden siirtyessä yhteiskuntien kehityksen myötä länsi - itä akselin suuntaisesti, myös ympäristön pilaantuminen lisääntyy uusilla alueilla sekä yhdisteillä.

Pilaantuneen ympäristön kunnostamiseen on käytössä hyvin laaja kirjo yleisesti tunnettuja, hyvin koeteltuja menetelmiä. Kunnostuksissa käytetään yhä laajemmin myös vähemmän teknisesti sovellettuja, mutta teorialtaan hyvin ymmärrettyjä menetelmiä. In situ menetelmät, eli paikalla tapahtuvat käsittelymenetelmät, kiinnostavat yhä enemmän saastuneiden alueiden omistajia, valtionhallintoa ja tutkimuslaitoksia sekä kunnostusyrittäjiä. Näiden tekniikoiden hyötyinä verrattuna perinteisiin ex situ menetelmiin, eli muualla tapahtuviin käsittelymenetelmiin ovat alhaiset kustannukset, altistumisriskien vähentyminen kunnostusaikana (Kim et al. 2007), pilaantumien ekotehokas poistaminen ongelmansiirron sijasta (Ympäristö.fi 2010c), teoreettisen epävarmuuden vähentäminen toteutuksista (Virkutyte et al. 2002), sekä teknologisten innovaatioiden ja teollisen kilpailukyvyn edistäminen.

## 1.2. Tutkimuksen tavoitteet

Pilaantuneen ympäristön kunnostus eko- ja kustannustehokkaasti vaatii nykypäivänä jatkuvaa uusien teknologisten ratkaisujen tutkimista ja soveltamista käytäntöön. Yksi merkittävää painoarvoa globaalisti saanut suuntaus pilaantuneen maan ja pohjaveden kunnostamisessa ovat kemialliset hapetus menetelmät, sekä näiden yhdistäminen elektrokineettisiin ja elektrokemiallisiin menetelmiin. Kyseisten menetelmien yhteistoimintaa on tutkittu suhteellisen vähän, johtuen erityisesti jälkimmäisen teknologian pitkällisestä kaupallisesta (suljetusta) kehitystyöstä. Tässä tutkimuksessa tarkoituksena onkin yhdistämällä kirjallisuus- ja kokeellista tutkimusta:

- i) Tutkia olemassa olevan lähdekirjallisuuden avulla kemiallisen hapetuksen ja sähkökineettisten teknologioiden tieteellistä taustaa sekä kartoittaa niiden sovelluksia ja kaupallista tilannetta kansainvälisesti.
- ii) Tutkia kemiallista hapetusta ja sähkökineettisiä sekä sähkökemiallisia kunnostusmenetelmiä laboratoriomittakaavassa koereaktoreissa. Lisäksi tavoitteena on pyrkiä erottelemaan menetelmien erillisiä ja yhteisiä vaikutuksia ja arvioida menetelmien toimintaa ja ennustettavuutta.
- iii) Soveltaa parhaiden laboratoriomittakaavassa toimineiden in situ teknologioiden tutkimusta pilot-mittakaavassa kenttäkokeissa, sekä selvittää menetelmien soveltamisen, teknisiä haasteita ja kustannuksia.

Tämä tutkimus on osa TEKESin Symbio projektin alaista Biokunto projektia, jossa pyritään saattamaan pilaantuneen ympäristön in situ kunnostus kannattavaksi. Tämä alatutkimushanke on osa Tampereen teknillisen yliopiston (TTY) ja Doranova Oy:n yhteistä tutkimustyötä pilaantuneen ympäristön in situ kunnostusmenetelmien kehittämiseksi täyden mittakaavan sovelluksiin. Tutkimustyössä on myös hyödynnetty muiden TTY:n käynnissä olevien tutkimushankkeiden tuottamaa tietoa.

## 2. TEOREETTINEN TAUSTA

### 2.1. Uudet in situ kunnostusmenetelmät

In situ kunnostusmenetelmissä matriisin pilaantunutta maata ja pohjavettä ei pyritä lähtökohtaisesti siirtämään pois käsittelyä varten, vaan matriisissa esiintyviä haitta-aineita pyritään muuttamaan kohdistetusti riskittömämpään muotoon tai siirtämään kohdistetun keräämisen helpottamiseksi. Tästä syystä in situ tapahtuva kunnostaminen mahdollistaa useasti alueen hyötykäytön kunnostuksen aikana sekä aluerakenteiden ja rakennusten säilyttämisen.

Suurin osa in situ kunnostusmenetelmistä on aiemmin perustunut biologiaan (bio-, fyto-, rhizoremediaatio) sekä haitta-aineen faasimuutokseen (huokoskaasuihin, maanpesu, maa-uutto, lämpökäsittely). Mikään näistä tekniikoista ei ole kuitenkaan osoittautunut tehokkaaksi raskasmetallien kunnostuksessa ja lähtökohtaisesti menetelmät ovat hitaita (Virkutyte et al. 2002). Uusia in situ teknologioita onkin pyritty kehittämään, jotka poistaisivat olemassa olevien menetelmien rajoitteita. Näistä moderneista in situ tekniikoista suurta huomiota viime vuosina ovat saaneet kemialliset ja elektrokineettiset menetelmät (Virkutyte et al. 2002; Isosaari et al. 2006; Kim et al. 2007; Valderrama et al. 2009).

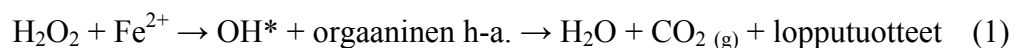
Kemiallisista kunnostusmenetelmistä ovat merkittävimiksi nousseet laajalti teollisuudessa jätevirtojen käsittelyssä olevat AOP (advanced oxidation process) – prosessien sovellukset (Kim et al., 2007), kuten ISCO (in situ chemical oxidation) – prosessit (Kim et al. 2007; Valderrama et al. 2009). Vaikka ISCO on suhteellisen uusi kunnostusmenetelmä, on sen toimintaperiaate yksinkertainen ja teorialtaan laajalti tunnettu. Menetelmä perustuu vahvan hapettimen saattamiseen kontaktiin haitta-aineen kanssa yksinään, tai hajoamista nopeuttavan tai hidastavan katalyytin kanssa (U.S. EPA, 2006; Rivas, 2006; Kim et al. 2007; Valderrama et al. 2009; ).

Elektrokineettiset menetelmät ovat pitkälti kehittyneen geoteknisten tieteiden osana, pohjautuen betoni ja vesisuojuksessa käytettävien ilmiöiden (Rahner et al. 2002), elektro-osmoosin, -migraation ja -foreesin hyödyntämiseen haitta-aineiden siirtämisessä maaperässä (Virkutyte et al. 2002). Uutena tutkimusaiheena ja hyvin vähän tunnettuna sovelluksena elektrokineettisen in situ kunnostuksen saralla on ECGO (electro-chemical geo-oxidation), vapaasti suomennettuna elektrokemiallinen hapetus, joka hyödyntää maaperän ominaisuuksia in situ tapahtuvassa suorassa sähkökemiallisessa haitta-aineiden hapetuksessa (Rahner et al. 2001; Isosaari et al. 2007).

## 2.2. Kemiallinen hapetus

Kemiallinen hapetus maaperän ja pohjaveden in situ kunnostuksessa tarjoaa monia etuja verrattuna perinteisiin kunnostusmenetelmiin. Menetelmä kykenee muuttamaan maaperässä ja pohjavedessä olevat haitta-aineet vähemmän haitalliseen muotoon nopeasti jopa suurissa pitoisuuksissa, eikä tuota jatkohävitettävää materiaalia (Watts et al. 2000; Goi et al., 2005). Menetelmä on maailmalla jo laajalti käytössä, siitä on olemassa kansallisia menetelmäohjeita (U.S. EPA, 2006) ja menetelmä on patentoitu useissa maissa eri kauppanimille (Goi et al. 2005). Tyypillisimmät kemiallisessa hapetuksessa käytetyt hapettimet ovat vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), otsoni ( $\text{O}_3$ ), permanganaatti ( $\text{MnO}_4^-$ ) ja persulfaatti ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (U.S. EPA, 2006), sekä erinäiset happea luovuttavat ja/tai radikaaleja kehittävät kemikaalit kuten kalsium- ja magnesium ( $\text{CaO}_2$  ja  $\text{MnO}_2$ ) peroksidit.

Parhaiten tunnettua kemiallisen hapetuksen menetelmää kutsutaan Fenton – reaktioksi. Fenton kemia perustuu Fentonin reagenssiin, joka on yhdistelmä vetyperoksidista ja ferroraudasta, mitkä reagoivat yhdessä tuottaen hydroksyyli-radikaaleja. Nämä radikaalit ovat kykeneviä tuhoamaan epäselektiivisesti lukuisia biohajoamattomia orgaanisia haitta-aineita. Fenton prosessin suurin hyöty onkin reaktion kyky hajottaa haitta-aineita harmittomiksi yhdisteiksi, kuten vedeksi, hiilidioksidiksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi (1) . (Haber & Weiss 1934)



Muut hapetusmenetelmät, kuten otsoni ja persulfaatti perustuvat myös nopeaan radikaalien avulla tapahtuvaan hapetukseen, kun taas permanganaatin tapauksessa prosessi perustuu enemmän elektronien siirtymiseen

### 2.2.1. Fenton ja Fenton kaltaiset reaktiot

Fenton kemian historia on 1800 –luvun loppupuolella, jolloin sen kehitti Henry John Horstman Fenton. Prosessin taustareaktiota ei tarkkaan tunnettu ennen 1930 –lukua, eikä sen pohjalle kehitetty sovelluksia ennen 1960 –lukua. Nykyisin Fenton prosessia itsessään pidetään hyvin tunnettuna ja laajasti sovellettuna teollisuudessa ja jäteveden käsittelyssä, sekä myös pilaantuneen maan ja pohjaveden käsittelyssä, mistä maailmalla on satoja pilot ja täyden mittakaavan esimerkkejä (Neyens & Baeyens, 2003; Ciotti et al. 2009). Reaktioprosessi koostuu kahdesta vaiheesta, joista ensimmäisessä vetyperoksidi reagoi yhdessä ferroraudan ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tai muun helposti pelkistyvän transitiometallin kanssa muodostaen hydroksyyli radikaaleja ( $\text{OH}^*$ ). Toisessa vaiheessa prosessissa syntyneet radikaalit reagoivat spontaanisti orgaanisten yhdisteiden kanssa, hapettaen niitä yksinkertaisempaan muotoon. (Haber & Weiss, 1934; Watts et al. 1999)

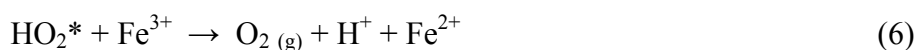


Prosessi käynnistyy reaktiolla, jossa transitiometallina toimiva ferrorauta käynnistää ja katalysoi vetyperoksidin hajoamisen, johtaen hydroksyyli -radikaalien ja -ionien tuotantoon (2) (Neyens & Baeyens, 2003; Guedes et al. 2003). Yksinkertaistetussa käynnistysreaktiossa jossa vesi on huomioitu mukaan (3), nähdään että positiivisten vetyionien läsnäolo on välttämätön vetyperoksidin hajoamiselle. Tämä viittaa happaman ympäristön tarpeellisuuteen maksimaalisen hydroksyyli-radikaalien tuotannon saavuttamiseksi (Neyens & Baeyens, 2003). Fenton reaktion onkin havaittu laboratorio- ja kenttämittakaavan tutkimuksissa tapahtuvan parhaiten happamassa pH:ssa, yleisesti hyväksytyn optimin ollessa lähellä pH 3 (Neyens & Baeyens, 2003; ITRC, 2005; U.S. EPA, 2006).

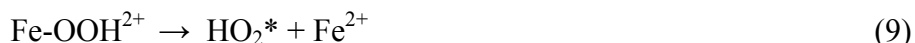


Reaktion käynnistämiseksi ja ylläpitämiseksi maaperässä tulee olla oikean pH:n lisäksi rautaa tarpeeksi suurissa pitoisuuksissa, muutoin prosessin ylläpitäminen vaatii raudan keinotekoisista lisäämistä (ITRC, 2005). Fenton reaktion muunnelmia, joissa reaktiokinetiikkaa kiihdytetään suuremmilla raudan ja vetyperoksidin pitoisuuksilla tai muilla parametrimuutoksilla, kutsutaan ”muunneltu Fenton” ja ”Fenton kaltainen” – prosesseiksi (Guedes et al. 2003; Kulik, 2005; Goi et al. 2006). pH:n vaikutusta hapetusprosessiin on myös tutkittu ja joissain raportoiduissa tapauksissa Fenton kaltaisen hapetuksen on todettu toimivan myös korkeammassa pH:ssa 5-7 (Wu et al. 2010; Tsai et al. 2010), sekä jopa luonnollisessa hiekkamaassa neutraalissa pH:ssa (Watts et al. 1999; Yeh et al. 2003).

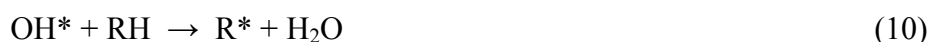
Tunnettuja Fentonin reaktion jatkoreaktioita ovat hydroksyyli-radikaalien ja vetyperoksidin väliset reaktiot (4) jotka tuottavat veden lisäksi hydroperoksyyliradikaalin joka voi reagoida raudan kanssa muuttaen raudan varausasteen ja tuottaen hydroperoksidianionin ( $\text{HO}_2^-$ ) (5) tai hapen ( $\text{O}_2$ ) ja vetykationin ( $\text{H}^+$ ) (6) tai hajota spontaanisti superoksidi anioniksi ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) ja vetyioniksi (7) (Watts et al. 2002; Neyens & Baeyens, 2003; ITRC, 2005).



Neutraalissa ympäristössä myös ferrirauta ( $\text{Fe}^{3+}$ ) voi katalysoida vetyperoksidin hajoamista, tuottaen lopulta hydroperoksyyliradikaaleja (8, 9) (Neyens & Baeyens, 2003).



Lisäksi hydroksidiradikaalit voivat reagoida suoraan orgaanisten yhdisteiden kanssa, muodostaen orgaanisia radikaaleja ( $\text{R}^*$ ) (10), jotka yhdessä vetyperoksidin kanssa voivat muodostaa liitoksia hydroksyylien kanssa sekä tuottaa hydroksyyli-radikaaleja (11) (Neyens & Baeyens, 2003; ITRC, 2005).



Vahvin hapetin reaktioissa (2-11) on  $\text{OH}^*$ , mutta myös  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ja  $\text{R}^*$  on todettu olevan tehokkaita reagoimaan pilaantuneen maan kunnostuksessa (Watts et al. 2002; ITRC, 2005; Goi et al. 2006). Hapettimien toiminta matriisissa perustuu radikaalien epäspesifiin reaktiivisuuteen.  $\text{OH}^*$  radikaalit reagoivat useimpien orgaanisten yhdisteiden kanssa lähes teoreettisesti maksimaalisella kineettisellä nopeudella  $10^7 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , minkä rajoitteena onkin matriisissa tapahtuva diffuusio (Kulik et al. 2006; Valderrama et al. 2009).  $\text{HO}_2^*$  ja  $\text{R}^*$  radikaalit reagoivat kuten  $\text{OH}^*$ , mutta ovat suhteessa huomattavasti heikompia hapettimia, kun taas  $\text{HO}_2^-$  toimii nukleofiilinä pelkistimenä (Neyens & Baeyens, 2003; Ciotti et al. 2009). Onkin tärkeää huomata, että Fenton kaltaiset reaktiot eivät pohjaudu vain hydroksyyli-radikaalien toimintaan, vaan erityisesti korkeilla vetyperoksidipitoisuuksilla myös muut reaktiiviset hapettimet ja pelkistimet ovat merkittävässä roolissa prosessin ymmärtämisen kannalta (Goi et al. 2006; Ciotti et al. 2009).

Fenton ja Fenton kaltainen kemiallinen hapetus ovat suhteellisen hyvin tunnettuja teorialtaan ja niiden sovelluksista löytyy lukuisia esimerkkejä maailmalla laboratorio-, pilot- ja kenttämittakaavassa (ITRC, 2005; U.S. EPA 2006). Menetelmien soveltamisessa tärkeässä roolissa ovat hapettimen määrä, hapettimen ja reagenssien saattaminen kontaktiin haitta-aineiden kanssa, transitiometalli-reagenssin suhteellinen määrä prosessissa ja ympäristön pH tasapaino (Neyens & Baeyens, 2003; Goi et al. 2006; Ciotti et al. 2009). Varsinaisessa maaperään ja pohjaveteen syöttämisessä tulee huomioida vetyperoksidin hajoamisessa syntyvän hapen määrä. Koska vetyperoksidin molekyylimassasta yli 94 % muodostuu hapesta, tuottaa 100 litraa 50 % vetyperoksidiliuosta yli  $200 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ (g) (STP)}$ . Vetyperoksidin reaktiot ovat myös hyvin eksotermisiä ja ne luovuttavat lämpöä ympäristöönsä. Suurilla pitoisuuksilla (ITRC, 2005 mukaan yli 10 %) lämmöntuotto reaktioista voi olla voimakasta ja kuivattaa maaperää.

Fenton kaltaisia reaktioita on pyritty kehittämään erityisesti vastaamaan hapettimen nopeaan reaktiokinetiikkaan liittyvään pieneen vaikutusalueeseen. Tyypillisesti

vetyperoksidin reaktiot tapahtuvat minuuteissa ja tästä johtuen aktiiviset radikaalit kulkeutuvat korkeintaan muutaman metrin säteelle injektio pisteestä. Vetyperoksidin hajoamisnopeutta voidaan rajoittaa stabilointiaineilla, joiden on myös todettu lisäävän joissain tapauksissa hydroksyyli radikaalien tuotantoa neutraalissa pH:ssa (Watts et al. 1999). Mahdollisia stabilointiaineita ovat esimerkiksi ammonium sulfaatti  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , mononatriumfosfaatti  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ja orgaaniset hapot kuten sitraatti (Watts et al. 1999; Watts et al. 2006). Myös monet kaupalliset kemikaalien valmistajat ovat lisänneet valmiiksi stabilaattoreita vetyperoksidi tuotteisiinsa (U.S. EPA, 2006). Maaperässä esiintyvät rautamineraalit, kuten hematitiitti  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , geotiitti  $\alpha\text{-FeOOH}$ , magnetiitti  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ja ferrihydiitti voivat katalysoida vetyperoksidin hajoamista ja käynnistää Fenton kaltaisia reaktiota (Miller & Valentine, 1999). Raportoitujen kenttämittakaavan Fenton kaltaisten sovellusten osalta, suurimmassa osassa kohteita maaperän oma rauta onkin ollut pääosassa vetyperoksidin kanssa tapahtuvissa reaktioissa, eikä niinkään rinnalla syötetty ferrorauta (U.S. EPA, 2005).

### 2.3. Elektrokinetiikka

Elektrokineettistä maaperän ja pohjaveden kunnostusta on kehitetty pääasiassa ratkaisuksi epäorgaanisten yhdisteiden poistamiseen, sekä tiiviiden ja johtamattomien maakerrosten in situ käsittelyyn (Virkutyte et al. 2002). Menetelmän saadessa enemmän huomioita pilaantuneen ympäristön käsittelyssä, on menetelmän toimivuutta ruvettu tutkimaan laajalti myös orgaanisten yhdisteiden poistamisessa erilaisista ympäristöistä (Virkutyte et al. 2002; Harbottle, 2003; Pham et al. 2009; Tsai et al. 2010; Harbottle et al. 2009). Tutkimuksissa on myös löydetty mahdollisuuksia soveltaa aiemmin havaittuja maaperän sähkökemiallisia ominaisuuksia maaperän ja pohjaveden kunnostamiseen. Menetelmissä hyödynnetään maan omia varauksia mikrojohtimien kanssa spontaanien hapetus-pelkistys (redox) reaktioiden käynnistämiseksi (Rahner et al. 2002). Elektrokineettisiä menetelmiä on käytetty maailmalla kauan ja menetelmiä on patentoitu useille kauppanimille (U.S. EPA, 1995; Virkutyte et al. 2002; Pham et al. 2009). Elektrokineettisiä menetelmiä on tehokkaasti sovellettu pilaantuneen ympäristön kunnostukseen laboratorio- ja pilot-mittakaavassa, mutta raportoituja laajoja kenttämittakaavan toteutuksia on harvoja (U.S. EPA, 1995; Virkutyte et al. 2002; Lageman et al. 2005).

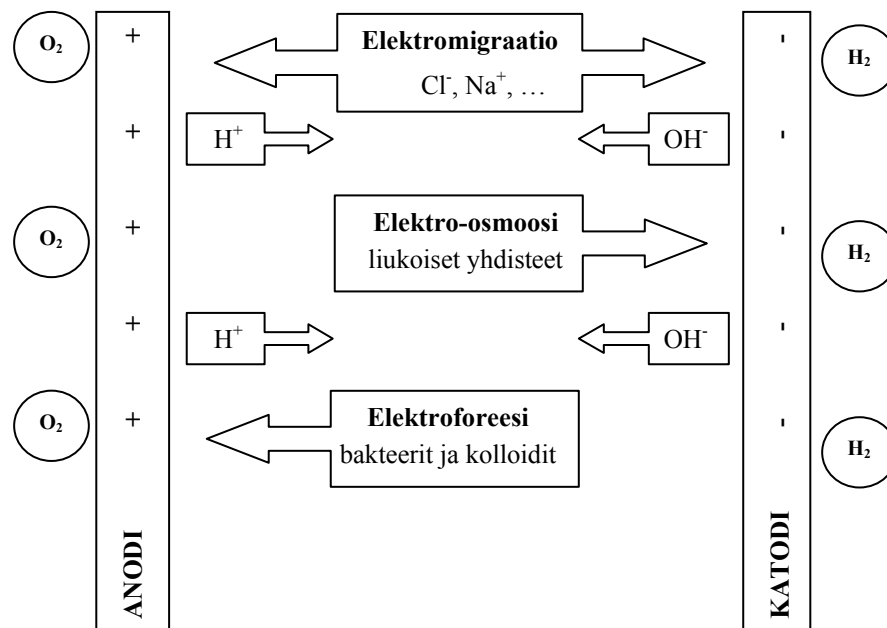
Pilaantuneen ympäristön kunnostamisessa elektrokinetiikka käsitetään yleisimmin sähkökentässä tapahtuvina massaan liittyvinä kuljetusilmiöinä. Liikutettava massa on vesiliuosta, ioneja tai kolloideja partikkeleita. Näitä massan siirtämiseen pohjaavia sähkökentässä tapahtuvia reaktioita kutsutaan yleisnimellä elektrokinetiikka ja ne jaetaan elektro-osmoosiin, elektroforeesiin ja elektromigraatioon (Virkutyte et al. 2002). Muita sähkökentän vaikutukseen perustuvia tekniikoita ovat sähkökemialliset tekniikat sekä yhdistelmäteknologiat joissa elektrokinetiikkaa yhdistetään kemiallisen hapetuksen kanssa (Pomes et al. 2002; Rahner et al. 2002; Harbottle, 2003; Isosaari et al. 2007).

Elektrokineettiset ja -kemialliset kunnostusjärjestelmät rakentuvat tyypillisesti kuten elektrolyyttiset systeemit. Systeemeihin kuuluu anodinen ja katodinen elektrodi, joista anodi (positiivinen, +) on se elektrodi jolla hapetusreaktio tapahtuu ja jolle anionit virtaavat, ja katodi (negatiivinen, -) on vastaavasti se elektrodi jolla pelkistysreaktio tapahtuu sekä jolle kationit virtaavat (Virkutyte et al. 2002). Sähkökemialliset menetelmät ovat vielä tutkimusasteella, sillä niiden mahdollinen soveltuvuus ympäristön kunnostamiseen on vasta havaittu ja menetelmiä on tutkittu laboratorio- ja pilot-mittakaavassa (Petersen et al. 2000; Isosaari et al. 2007).

### **2.3.1. Elektrokineettiset prosessit**

Elektrokineettiset reaktiot perustuvat fysikaalisiin ilmiöihin joita tapahtuu matriisissa matalan jännitteen alaisessa sähkökentässä. Kuvassa 1 esitetään elektrokineettisten reaktioiden vaikutukset systeemissä. Tyypillisesti elektrokineettisistä reaktioissa huomioidaan vain elektro-osmoosi ja elektromigraatio (Pomes et al. 2002; Harbottle, 2003). Elektro-osmoosi on vanhin tunnettu elektrokineettinen ilmiö, jonka ensimmäisiä analyyttisiä malleja tuotiin esille jo 1800 –luvun lopulla (Harbottle, 2003). Ilmiössä pohja- tai maavesi johtuu varauskentässä anodilta katodille. Se perustuu maapartikkelien pintavarauksen vaikutukseen, sähkökentässä tapahtuvaan anionien ja kationien virtaukseen joka aiheuttaa kokonaiskitkaa vesimolekyyleille johtaen veden nettovirtaukseen katodille (Harbottle, 2003). Koska elektro-osmoosi tapahtuu vain maassa, jossa on pintavarautuneita partikkeleita, ei sitä esiinny rakeisessa hyvin vettä johtavassa maassa kuten hiekassa tai sorassa (Harbottle, 2003). Elektro-osmoosin mallintamiseen on kuvattu lukuisia teorioita, joista Helmholtz–Smoluckowski teoria elektro-osmoosille kapillaarivyöhykkeessä on yksi eniten käytetyistä (Pomes et al. 2002).

Elektromigraatiossa matriisissa olevat liuenneet epäorgaaniset ionit ja ionikompleksit, kuten metallit, kloridit, nitraatit ja fosfaatit kulkeutuvat vastakkaisen varauksen omaavalle elektrodille. Tämän prosessin käynnistyminen vaatii systeemin elektroneutraaliuden rikkomista. Elektroforeesissa suuremmat kolloidiset ja muut materiaalit kuten solut (bakteerit) kulkeutuvat elektromigraation kaltaisesti. Useimmiten maamatriisin sähkönjohtavuus on riittävä edellisille reaktioille, johtuen liuenneista ioneista sekä kosteuspitoisuudesta (> 5% w/w) joka tarjoaa ioneille liikkumareitin. (Pomes et al. 2002; Virkutyte et al. 2002; Harbottle, 2003; Lageman et al. 2005)



**Kuva 1.** Elektrokineettisten prosessien vaikutukset systeemissä (mukaillen Harbottle, 2003).

Elektrokineettisten perusreaktioiden lisäksi systeemissä vaikuttavat elektrokemialliset reaktiot elektrodien ympäristössä, joista tärkein on veden elektrolyysi. Anodilla vesi reagoi muodostaen happea, vetyioneja sekä vapaita elektroneja (12) luoden samalla happaman vyöhykkeen anodin ympäristöön. Katodilla vesi reagoi vastaavasti vapaiden elektronien kanssa luoden vetyä ja hydroksyyli-ioneja (13), luoden emäksisen vyöhykkeen katodin ympäristöön. (Virkutyte et al. 2002; Pazos et al. 2010)



Elektrodeilla tapahtuvat elektrokemiallisten reaktioiden tuottamat vety ja hydroksyyli ionit kulkeutuvat elektromigraation ja elektro-osmoosin vaikutuksesta kohti vastakkaisia elektrodeja, levittäen hapanta vyöhykettä kohti katodia ja emäksistä vyöhykettä kohti anodia. Alhainen pH heikentää elektro-osmoosin toimintaa ja samalla sen puhdistustehokkuutta (Saichek & Reddy 2003; Pazos et al. 2010).

Elektrokemiallisiin reaktioihin vaikuttavat voimakkaasti ympäristön olosuhteet, kuten maan vesipitoisuus, rakeisuus, pH, sähkönjohtavuus, sekä haitta-aineen ominaisuudet ja pitoisuudet. Erityisen oleellisia prosessin tehokkuudelle ovat maan vedenläpäisevyys ja huokosveden sähkönjohtavuus. (Virkutyte et al. 2002).

### 2.3.2. Elektrokemiallinen hapetus

Elektrokemiallinen hapetus on uusi teknologia, eikä siitä ole olemassa merkittävää tieteellistä näyttöä (Rahner et al. 2002; Isosaari et al. 2007). Menetelmää kutsutaan yleisesti nimellä ”ElectroChemical GeoOxidatio” – ECGO (ECP, 2003; Isosaari et al. 2007). Menetelmä perustuu sähkökentän katalysoimaan in situ tapahtuvaan orgaanisten haitta-aineiden hapettumiseen matriisissa (Rahner et al. 2002; Röhrs et al. 2002; ECP, 2003). Menetelmän tutkimus ja sovellukset ovat saaneet alkunsa laboratorio-, pilot- ja kenttämittakaavassa havaituista orgaanisten aineiden poistumasta elektrokineettisten kunnostusten yhteydessä (Rahner et al. 2002), sekä teorioista jotka pohjautuvat 1940-1960 –luvulla havaittuihin geofysikaalisiin ilmiöihin. Näitä ilmiöitä kutsutaan indusoiduksi polarisaatioksi (IP – induced polarization) (Röhrs et al. 2002; ECP, 2002). Nykyisin elektrokineetiikan käyttöä tutkitaankin laboratorioissa laajalti myös orgaanisten yhdisteiden poistoon (Röhrs et al. 2002; Virkutyte et al. 2002; Harbottle, 2003; Luo et al. 2005; Harbottle et al. 2009; Pham et al. 2009; Pazos et al. 2010), sekä sen edistävää vaikutusta bioremediaatioon (Luo et al. 2006). Kaikki orgaanisten haitta-aineiden poistoon elektrokineetiikan avulla perehtyneet tutkimukset eivät ole määrällistäneet tarkasti systeemin massavirtoja ja taseita kokeen aikana. Onkin mahdollista että elektrokineettisen kunnostuksen taustalla on muita vaikuttavia fysikaalisia ilmiöitä, joiden teoriaa ja vaikutuksia ei tunneta riittävällä tasolla.

Indusoitu polarisaatio (IP) kuvaa maamatriisin luonnollisen sähkökentän kasvattamista ja selittää tämän muutoksen vaikutuksia maamatriisissa. Maamatriisi koostuu erikokoisista partikkeleista ja niiden välisestä huokostilavuudesta, joka voi olla kaasu tai nestetäytteistä. Partikkelien pinnat ja huokostilavuus ovat yleensä sähköä johtavia, indusoituvia pintoja. Sähkönjohtavuus ei ole riippuvainen suuresta neste tai savipitoisuudesta matriisissa, vaan myös kuiva hiekkamaa ( $> 2$  mm) omaa riittävästi resistiivisyyttä reaktioille. Tasavirtaisen sähkökentän vallitessa maamatriisissa, elektronit virtaavat Faradista väylää ja sopivissa olosuhteissa redox reaktiot käynnistyvät partikkelien ulommalla Hemholtz tasolla käynnistäen elektrokemiallisia reaktioita ja diffuusion. Indusoidun polarisaation jatkuessa, maamatriisin oma kapasitiivisuus kehittyy ja rupeaa edistämään itsenäisesti redox reaktioiden tarvitsemää aktivaatioenergiaa. (Titov et al. 2002; ECP, 2003; Martinho et al. 2006)

Elektrokemiallisen menetelmän teoria itsessään ei ole laajasti hyväksytty, koska tunnetusti orgaanisten yhdisteiden elektrokemiallisten reaktioiden aktivointienergiat ovat hyvin korkeita. Teorian mukaan vain aktivointienergian mahdollistavien mikrojohtimien ja sopivan sähkökentän läsnä ollessa elektrokemiallinen reaktio maamatriisissa on mahdollinen. Voidaankin olettaa, että toteutuessaan nämä elektrokemialliset reaktiot tapahtuvat rinnan elektrokineettisten reaktioiden kanssa, kuitenkin olematta suoraan riippuvaisia toisistaan. (Rahner et al. 2002; Röhrs et al. 2002)

pilaantuneen ympäristön kunnostuksesta elektrokemiallisesti on kirjallisuudessa muutamia esimerkkejä. Röhrs et al. (2002) tutkivat laboratoriossa geofysikaalisia tekijöitä jotka vaikuttivat indusoidun polarisaation tehoon kloorattujen hiilivetyjen kunnostuksessa erityyppisissä maa-aineissa. Martinho et al. (2005) kävivät läpi polttoaineperäisillä öljyhiilivedyillä pilaantuneen maan kunnostusmahdollisuuksia indusoidulla polarisaatiolla, pyrkien tulkitsemaan prosessiin vaikuttavia mekanismeja. Kenttämittakaavan kokeita on raportoitu maailmalla useita menetelmää kehittävien yritysten ja lisenssinhaltijoiden toimesta ja menetelmän on osoitettu toimivan hyvin niin epäorgaanisille kuin orgaanisillekin yhdisteille vaihtelevissa matriiseissa (Doering et al. 2001; Burks, 2002; Wittle, 2006; ECP, 2003). Hankkeita joissa tavoitteisiin ei ole ylletty kunnostustavoitteisiin on kirjattu Tanskan ympäristöhallinnon toimesta vuosina 1996-2000 toimineessa ”Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening” hankkeessa (Petersen et al. 2000). Tarkkoja menetelmäohjeita ECGolle ei ole saatavissa kirjallisuudesta, vaan suurin osa menetelmän tarjoajista viittaa toteutukseen käytettävän sähkökentän olevan yksinoikeudella suojattu. Yleisesti syötteen todetaan olevan pienen jännitteen ja virran omaavaa DC syöte, joka on varustettu pienellä (< 10 %) AC komponentilla (ECP, 2003).

## 2.4. Yhdistelmäteknologiat

### 2.4.1. Elektro-Fenton

Kemialliset, elektrokineettiset ja elektrokemialliset kunnostusmenetelmät sisältävät monia toisiaan tukevia piirteitä. Elektrokineetiikka voidaan soveltaa hapettimien tai reagenssien kuljettamiseen maaperässä joko elektro-osmoottisesti tai elektro-migraation avulla. Elektrokineetiikka voi myös tukea maaperän pH gradientin muuttamista kemialliselle hapetukselle suotuisammaksi ja käytettäessä rautaelektrodeja tuottaa elektrodien hapettuminen ferrorautaa (14) vetyperoksidin reaktioiden käynnistymiseen. Vetyperoksidi vastaavasti nostaa maaperän ionista kapasiteettiä vapauttamalla maaperästä mineraaleja ja suoloja, parantaen elektrokineetiikan toimintaedellytyksiä. Yleisesti tutkittuja yhdistelmätekniikoita ovat Fenton kaltaisten reaktioiden yhdistäminen elektrokineetiikkaan ja elektrokemiaan, joita kutsutaan yleisnimellä ”elektrokineettinen Fenton” tai ”EK-Fenton” (Qiang et al. 2003; Thepsithar and Roberts, 2006; Kim et al. 2007; Isosaari et al. 2007; Oonittan et al. 2009; Tsai et al. 2010)



Menetelmien yhdistämistä puoltaa se, että prosessit eivät ole toisiensa kanssa kilpailevia, vaan tukevat toistensa toimintaa kemiallisesti ja fysikaalisesti (Kim et al.

2007). EK-Fentonin lähtökohtana vetyperoksidi kulkeutuu tiiviin maakerroksen läpi elektrokinetiikan vaikutuksesta anodilta katodille ja samalla reagoiden maassa olevan raudan kanssa levittäen hydroksyyli-radikaaleja (Oonittan et al. 2009). Kemiallisen hapetuksen tiedetään edistävän desorptiota (Virkutyte et al. 2002) ja Fenton kaltaisissa reaktioissa syntyvien  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{HO}_2^-$  ja  $\text{O}_2^{*-}$  olevan kykeneviä hapettamaan absorboituneita haitta-aineita, sekä anionien  $\text{HO}_2^-$  ja  $\text{O}_2^{*-}$  kulkeutumaan matriisissa kohti anodia elektromigraation avulla (Kim et al. 2006) elektro-osmoosia vastakkaiseen suuntaan. Tämän kulkeutumisen tehostumisen lisäksi anodilla syntyvät  $\text{Fe}^{2+}$  anionit kulkeutuvat kohti katodia elektromigraatiolla tehostaen elektro-osmoosin kuljettaman vetyperoksidin reaktioita. Elektrokemiallinen Fenton ei tuota samoja etuja elektrokineettisen Fentonin kanssa, sillä lähtökohtaisesti se ei pyri tuottamaan yhtä suuria elektrokineettisiä voimia vaan kasvattamaan indusoitua polarisaatiota. Kuitenkin vetyperoksidin ja sen tuottama hapetuspotentiaali, desorptio tukevat toisiaan.



### **3. MATERIAALIT JA MENETELMÄT**

#### **3.1. Tutkimuskohteen kuvaus**

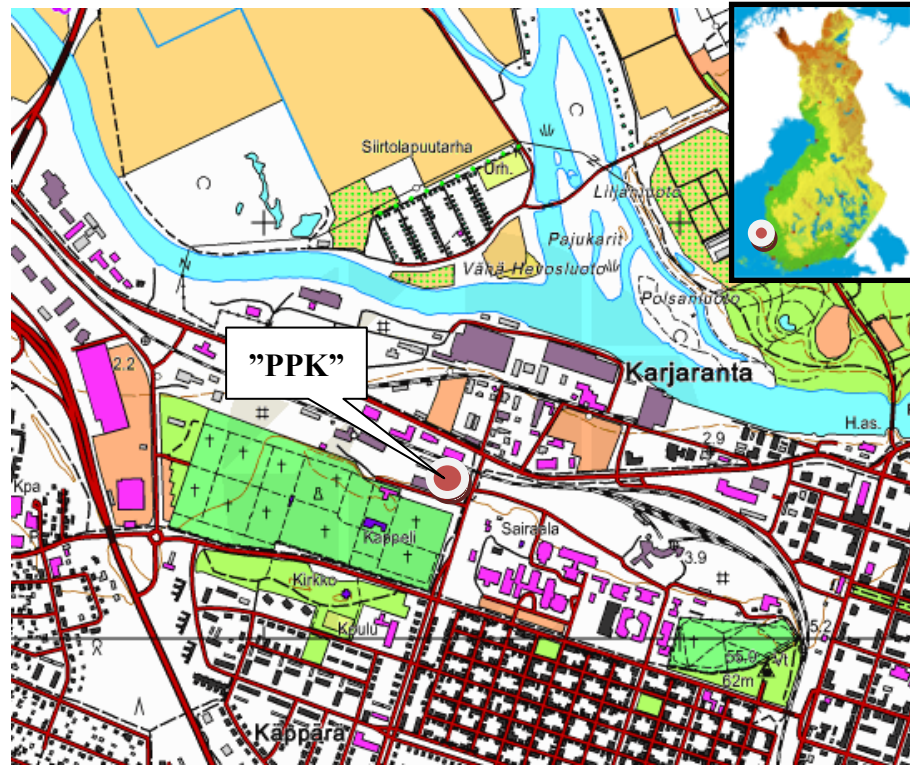
Tutkimuskohteeseen viitataan jatkossa lyhenteellä ”PPK”. Kohteen valinnassa painotettiin alueen ja pilaantuneisuuden homogeenisuutta, sekä saatavilla olevan taustatiedon monipuolisuutta. Kohde PPK sijaitsee Suomen lounaisrannikolla, Porissa Kokemäenjoen laskuvesistön eteläpuolella Karjarannan teollisuusalueella. Porin Karjarannan alueella on pitkä teollinen historia ja se sijaitsee vedenhankinnan kannalta mahdollisesti tärkeällä alueella. Aluetta on tutkittu maaperägeologian, pohjavesihydrologian ja ympäristötoksikologian perspektiivistä intensiivisesti verrattuna useisiin muihin alueisiin.

Kohteessa PPK on toiminut teollista toimintaa, pääosin saha- ja puuteollisuutta aina 1900 -luvun alkupuolelta lähtien. Alueen maaperää ja pohjavettä on tutkittu useiden toimijoiden toimesta ja alueen ympäristössä on toteutettu aiempina vuosina pienimuotoisia pilaantuneen maaperän kunnostuksia massanvaihtona (Porin ympäristövalvonta, 2001). Alue on nykyisin aktiivisesti maankäyttötarkoituksensa mukaisessa käytössä teollisuusalueen ajoväylänä ja pysäköintialueena.

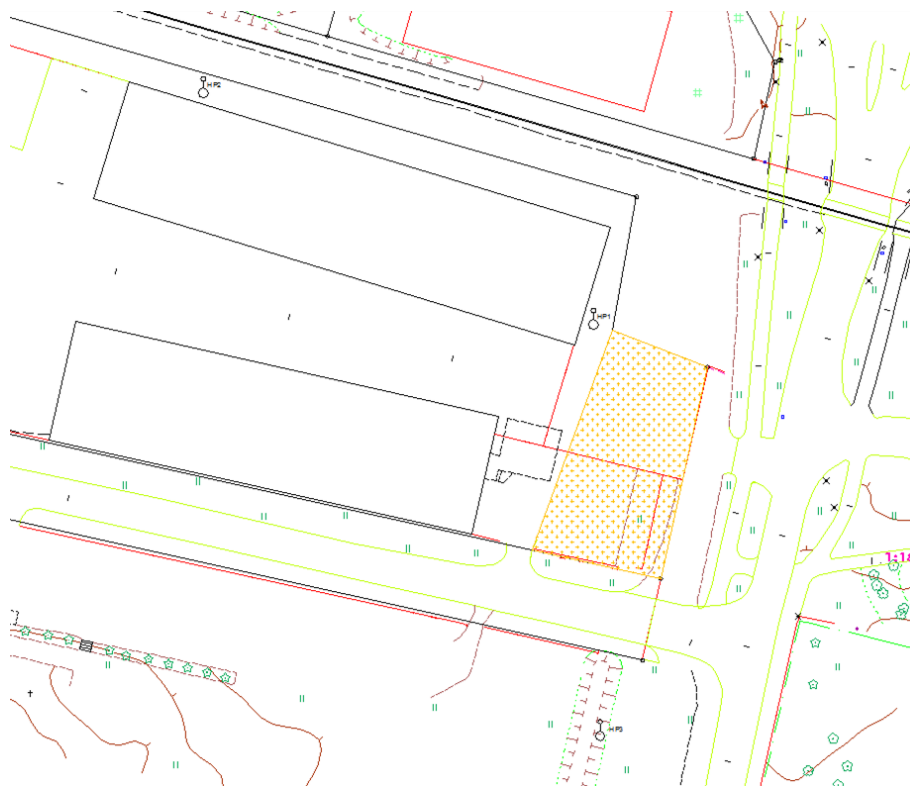
##### **3.1.1. Sijaintipaikan ympäristö**

Karjarannan alueen yleistä maaperän ja pohjaveden koostumusta on tutkittu ja mallinnettu vuosina 1998 - 2000 Porin Veden, alueellisen ympäristökeskuksen ja alueen yritysten toimesta ”Karjarantaprojektissa”. Hankkeessa pyrittiin kartoittamaan Karjarannan alueen pohjaveden esiintyminen, laatu ja virtaussuunnat, sekä arvioimaan ihmistoiminnan aiheuttamia riskejä pohjavedelle. Maaperän rakenne oletetulla pohjaveden esiintymisalueella on selvitetty kairaustietojen, sekä nykyaikaisen painovoimamittausmenetelmän avulla peruskallioon asti. Pohjavettä uhkaavat saastuttavat kemikaalit käyttömäärineen on selvitetty Lounais-Suomen ympäristökeskuksen, sekä pohjavesialueella sijaitsevien, teollista toimintaa harjoittavien yritysten yhteistyössä. (Porin Vesi, 2000)

Kohteen PPK tonttia rajoittavat eteläpuolella hautausmaa-alue ja kappeli, pohjoispuolella vanha junarata ja Karjarannantie, idässä kaavoittamaton jättömaa-, sekä sairaala-alue ja lännessä teollisuusalue. Kohteen lähestymiskartta on esitetty kuvassa 2, sekä tutkimusalue kuvassa 3 ja tarkka asemapiirros (1:500) liitteessä 2.



**Kuva 2.** Kohteen lähestymiskartta. Yleiskartta, mittakaavataso 1:16 000 (Maanmittauslaitos, karttapaikka.fi)

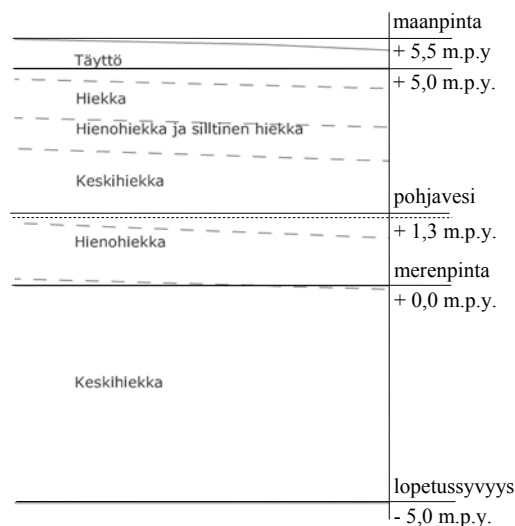


**Kuva 3.** Kohteen asemapiirros. Oranssilla merkitty alue kuvaa tutkimusaluetta PPK. (Doranova Oy)

### 3.1.2. Maaperä

Porin alueen kallioperä on sekä kivilajien esiintymiseltään että rakenteiltaan ja suuntaukseltaan päämuodossaan luoteis-kaakkoinen. Karjarantaprojektin maaperämallinnuksen lisäksi, jossa mallinnettiin Karjarannan peruskalliopinnan korkeutta, myös Geologian tutkimuskeskus on suorittanut lähistöllä Porin alueella vuonna 1960 kallioperäkairauksen, jossa havaittiin kallioperän olevan hiekkakiveä ja jatkuvan aina syvyyteen 618 metriä maanpinnan alla (m.p.a.) kivilajin muuttumatta. Karjarannan alueen maaperän koostuu pääosin peruskallion päälle kasautuneesta hyvin vettä johtavasta noin 5-30 metriä paksusta pohjamoorenikerroksesta, sekä tämän päälle lajittuneista sora ja hiekkakerroksista noin 10 metrin paksuudelta, sekä päällimmäisenä vettä johtamattomasta savikerroksesta noin 6-8 metrin paksuudelta (kuvat 5, 6, 7). (Porin Vesi, 2000)

Kohteen PPK tarkempi maaperä selvitettiin Doranova Oy:n ja Ramboll Finland Oy:n toimesta vuonna 2008 geoteknisellä tutkimuksella. Tutkimus toteutettiin käyttämällä painokairausmenetelmää, jolla selvitettiin maaperän rakeisuus eri syvyyksiltä otetuista maaperänäytteistä. Geotekniset tutkimukset pilot-alueella osoittivat kohteen PPK pintamaan olevan pääasiassa täyttömaata ja hiekkaa (syvyydellä 0-1 m.p.a), sekä syvemmältä kerrostuneesti hiekkaa, siltistä hiekkaa ja keskihiekkaa (syvyydellä 1-4 m.p.a.), hienohiekkaa (syvyydeltä 4-5 m.p.a.) ja keskihiekkaa (syvyydellä 5-10+ m.p.a.). Tutkimuksissa ei kartoitettu kallioperätietoja. Geoteknisen tutkimuksen tulokset on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 4 ja yhteenvetona liitteissä; poikkileikkauskäyrien asettuminen tutkimusalueelle asemapiirroksessa liitteessä 2, maaperän poikkileikkauskuvat liitteessä 3 ja maaperänäytteiden rakeisuuskäyrät liitteessä 4.

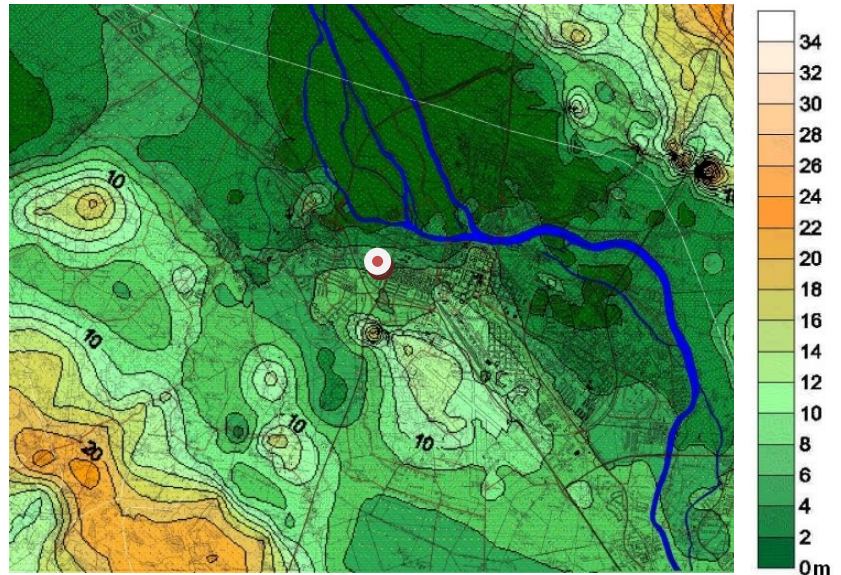


**Kuva 4.** Geoteknisen tutkimuksen yksinkertaistetut tulokset alueella PPK. Maaperän maalajien jakauma ja vesitiedot tutkimuskairauspisteeseen PK3 lähettyvillä. (Doranova Oy)

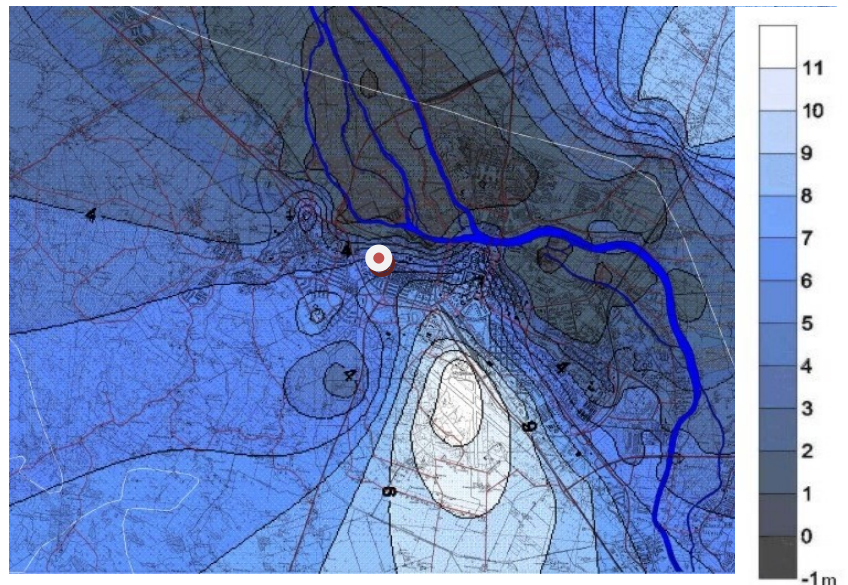


**Kuva 5.**

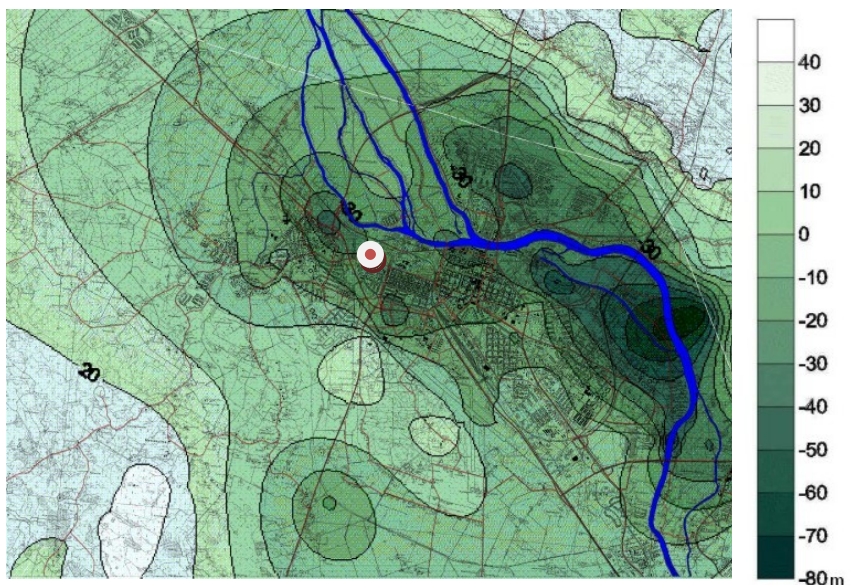
Maanpinnan korkeus  
Porin Karjarannan  
alueella (m.p.y), alue  
PPK merkitty  
valko/punaisella  
pisteellä.  
(Porin Vesi, 2000)

**Kuva 6.**

Savipinnan korkeus  
Porin Karjarannan  
alueella (m.p.y), alue  
PPK merkitty  
valko/punaisella  
pisteellä.  
(Porin Vesi, 2000)

**Kuva 7.**

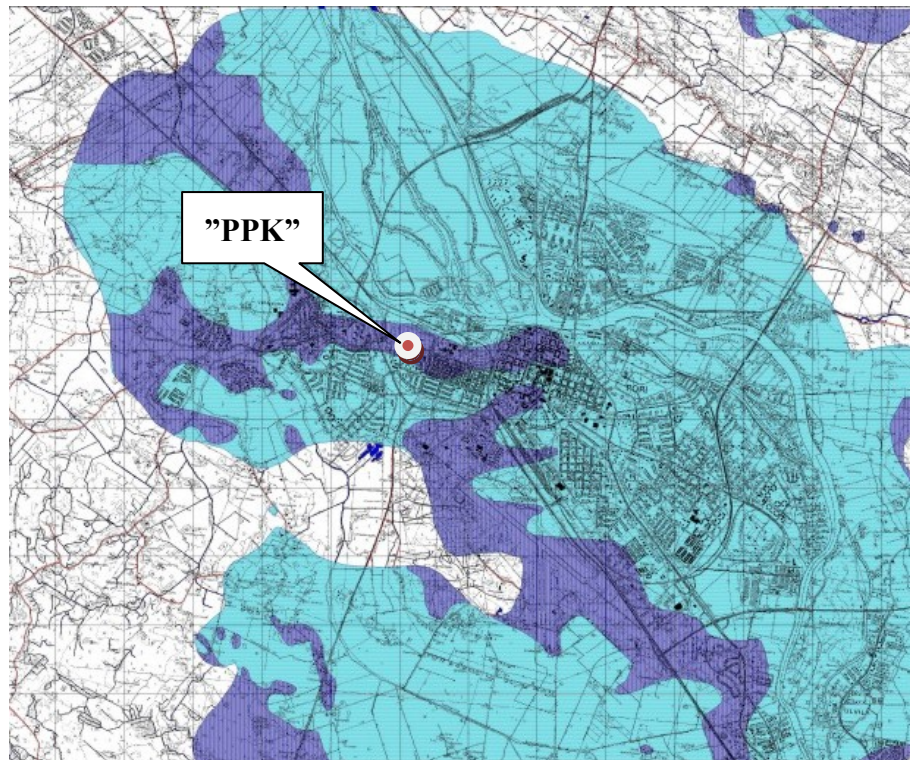
Kalliopinnan korkeus  
Porin Karjarannan  
alueella (m.p.y), alue  
PPK merkitty  
valko/punaisella  
pisteellä.  
(Porin Vesi, 2000)





### 3.1.3. Pohjavesi

Kohde sijoittuu Karjarannan pistemäisen pohjavesialueen (0260903) ympäristöön. Pohjavesialueen halki kulkee Kokemäenjoki 0,4 km pohjoiseen kohteesta PPK (kuvat 2 ja 8). Huomattava osa alueen pohjavedestä muodostunee Kokemäenjoesta rantaimetyymällä (kuva 8). Ominaisuuksiensa vuoksi pohjavesialuetta ei ole rajattu, vaan se on luokiteltu pistemäiseksi pohjavesialueeksi. Pohjavesialueen antoisuudeksi on arvioitu karkeasti noin 3000 m<sup>3</sup>/d. Karjarannan pohjavesialue on alttiina melko suurelle ympäristörasitukselle, koska alue sijaitsee aivan kaupungin ydinkeskustassa. Alueen pohjavettä ei nykyisellään käytetä talous- tai teollisuuskäytössä. Karjarannan arvioitu pohjavedenmuodostumisalue liittyy osana Mellilästä Poriin kulkevaan pitkittäisharjujaksoon ollen sen deltatyypinen osa. Harjuvyöhyke on peittynyt hienosedimentteihin, joiden alapuolella esiintyvät varsinaiset hyvin vettä johtavat kerrokset (moreeni) pääsääntöisesti syvyydellä 15–50 m.p.a. (Hertta, 2010)



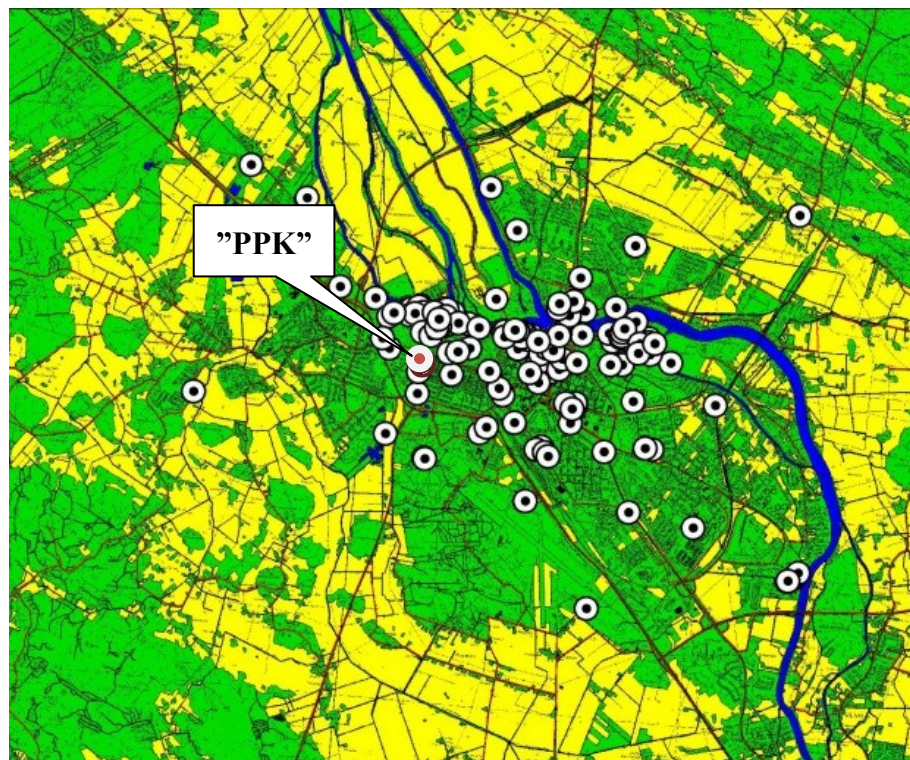
**Kuva 8.** Karjarannan pohjavesialue. Vaaleansininen alue on pohjaveden kyllästävä alue. Tummansininen alue on varsinainen pohjavesialue eli se sisältää muita maalajia kuin savea. (Porin Vesi, 2000)

PPK:n alueellinen hydrologia määrittäyty paitsi laajemman pohjavesialueen päävirtauksista, myös alueellisista mikrovirtauksista. Alueen pohjaveden pinnantasoja on seurattu alueella olevien pohjavesitarkkailuputkien avulla vuosina 2007 - 2010. Pilot alueella pohjaveden pinnankorkeus on vaihdellut keskimäärin 1,0 – 1,5 metriä merenpinnan yläpuolella (m.p.y.), vastaten maanpintaan suhteutettuna 3,0 – 5,0 metriä

maanpinnan alapuolella (m.p.a.). Pohjavedenpinnatasojen avulla ei ole voitu arvioida pohjaveden virtaussuuntaa alueella PPK, johtuen pinnakorkeuksien suhteellisen pienistä eroista. Alueella ei ole myöskään suoritettu hydrologisia virtaustutkimuksia merkkiainekokeilla. Tarkasteltaessa Karjarannan alueen kallioperän ja maaineskerrosten tietoja (kuvat 5, 6, 7), arvioitua pohjaveden muodostumisaluetta (kuva 8), sekä pohjaveden muodostumistapaa, voidaan yleisvirtauksen alueella olettaa olevan itä – länsi suuntainen.

### 3.1.4. Tunnettu pilaantuminen

Karjarannan alue on ollut teollisen toiminnan kohteena jo satoja vuosia. Alueella on toiminut lukuisia teollisia yrityksiä, jotka ovat saastuttaneet alueen maaperää ja pohjavettä. Lisäksi alue on edelleen laajamittaisen ympäristörasitteen alla nykyisten alueella tapahtuvien toimintojen johdosta. Lounais-Suomen ympäristökeskuksen ”MASA” (mahdolliset saastuneet alueet) –rekisterissä oli 1990 luvun loppupuolella yli 120 kohdetta, joissa harjoitettu toiminta oli saastuttanut maaperää. Porin ympäristövalvonnan ja terveystieteiden tietojen mukaan alueella on myös edelleen lukuisia haitallisia aineita käyttäviä tahoja, jotka on esitetty kuvassa 9. (Porin Vesi, 2000)

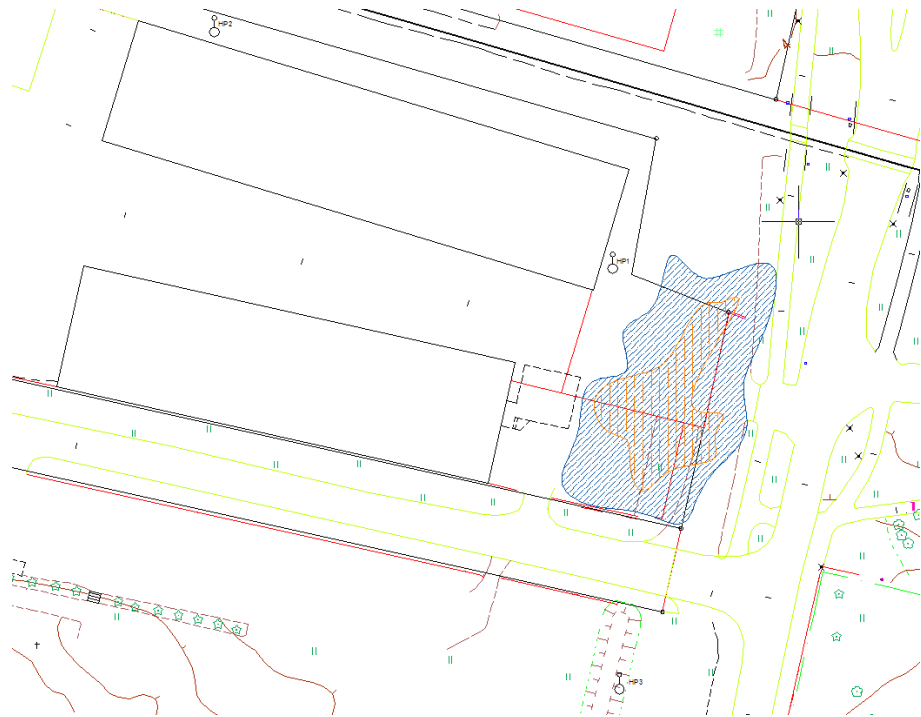


**Kuva 9.** Karjarannan pohjavesialueella haitallisia aineita käyttävät tahot. (Porin Vesi, 2000)

PPK:n maaperää on tutkittu useassa vaiheessa. Ensimmäiset maaperätutkimukset kohteessa on tehty vuonna 2006 Paavo Ristola Oy:n toimesta ja niitä on tarkennettu vuonna 2007 Ramboll Finland Oy:n toimesta. Tarkemmat maaperätutkimukset ennen pilot tutkimuksen aloittamista toteutettiin vuonna 2008 Doranova Oy:n toimesta geoteknisten tutkimusten yhteydessä ja niitä tarkennettiin myöhemmin samana vuonna.

Vuosien 2006 - 2007 tutkimuksissa alueen maaperässä havaittiin kohonneita mineraaliöljypitoisuuksia 1400–3800 mg/kg ja PAH-pitoisuuksia 380 mg/kg. Mineraaliöljypitoiset maat havaittiin 0,7 – 4,5 metrin syvyydellä ja PAH -pitoisia maita havaittiin ainakin 1,5 metrin syvyydelle maanpinnasta. Pilaantuneen alueen laajuudeksi arvioitiin alustavasti noin 1000 m<sup>2</sup>, kun pilaantuneisuutta arvioitiin silloisten SAMASE – ohjearvojen pohjalta.

Vuonna 2008 tarkenettiin aikaisempia maaperätutkimuksia ja määritettiin maaperän rakeisuutta pohjatutkimuksilla. Maaperätutkimuksissa havaittiin mineraaliöljypitoisuuksia (C10-C40) 200 – 14 000 mg/kg ja polysyklisiä aromaattisia hiilivetyypitoisuuksia (PAH-16epa) 20 – 1 600 mg/kg. Haitta-aineet olivat jakautuneet siten, että pintamaassa 0-1 m.p.a. oli pidättyneenä suuria pitoisuuksia monirenkaisia PAH yhdisteitä, ja syvemmällä 2-4 m.p.a. mineraaliöljyjen keskitisleitä. Vuonna 2008 pilaantuneisuutta arvioitiin VnA (214/2007) pohjalta. Tutkimusten perusteella pilaantumien sijainti alueella PPK kartoitettiin kuvan 10 mukaisesti.



**Kuva 10.** Pilaantuneeksi arvioitu alue kohteessa PPK vuosien 2006-2008 tutkimusten perusteella. Sininen alue kuvaa öljyhiilivedyillä pilaantunutta aluetta ja punainen PAH yhdisteillä pilaantunutta aluetta. (Doranova Oy)

### 3.2. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeet

Pilaantuneen ympäristön kunnostamiseen vaikuttavien kohdekohtaisten parametrien tunnistamisessa ja määrittämisessä voidaan hyödyntää laboratoriomallinnusta. Vaikka kunnostustekniikoiden teoreettiset ja tekniset lähtökohdat ovatkin suhteellisen hyvin tunnettuja, tulee kohdekohtaisesti tutkia ympäristötilan parametrit ja kokeellisesti tunnistaa niiden vaikutukset valittuihin kunnostustekniikoihin vaikuttaviin ohjausparametreihin.

Laboratoriovaiheen tarkoituksena oli tutkia yleisesti kirjallisuudessa esiintyvien ja kaupallisesti sovellettujen kunnostusmenetelmien tehokkuutta, yhdistämällä kemiallisia, elektrokineettisiä ja elektrokemiallisia menetelmiä valvotuissa mallireaktoreissa. Kunnostusmenetelmiksi oli valittu kirjallisuuden pohjalta kemiallinen hapetus (Fenton kaltainen -prosessi), elektrokineetiikka ja elektrokemiallinen hapetus. Kokeissa käytettiin viittä reaktoriasetelmaa, joiden avulla pyrittiin arvioimaan eri menetelmien erillisiä ja yhteisiä vaikutuksia. Kokeessa käytettävät reaktoriasetelmat, niiden lyhenteet ja kuvaukset on esitetty taulukossa 1. Koejärjestelyt toteutettiin yksittäisissä reaktoreissa ja koesarjoille ei tehty rinnakkaissarjoja.

Koejärjestely suunniteltiin kirjallisuudessa esiintyvien mallien pohjalta, mukaillen pääsääntöisesti Isosaari et al. (2006) ja Harbottle et al. (2009) käyttämiä koejärjestelyjä ja tutkimusmetodiikkaa. Laboratoriotutkimuksissa käytettyä maa-ainesta oli tutkittu aiemmin Reich (2008) toimesta, joka tutki kemiallisten hapettimien ja happea luovuttavien kemikaalien toimintaa ja tehokkuutta erityyppisille ikääntyneille maille. Myös Reich (2008) tuloksia hyödynnettiin tutkimuksen taustatyössä ja suunnittelussa. Varsinaiset laboratoriomittakaavan reaktorikokeet toteutettiin Tampereen teknillisen yliopiston Bio- ja ympäristötekniikan (TTY/BIO) laboratoriossa aikavälillä 17.4.2008 – 17.5.2008 (30 vuorokautta).

**Taulukko 1.** Koereaktoreiden nimeäminen ja kuvaus, sekä tutkimuksessa käytetyt reaktorikohtaiset hapettimen pitoisuudet ja sähkökenttien voimakkuudet.

Lyhenne	Kuvaus	Hapetin	Sähkökenttä
BLK	Nollanäyte, ei käsittelyä	-	-
FEN	Kemiallinen hapetus	0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-
EO-F	Elektrokineetiikka ja kemiallinen hapetus	0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	45 V/m DC
EKO-F	Elektrokemiallinen ja kemiallinen hapetus	0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	45 V/m DC/AC
EKO	Elektrokemiallinen hapetus	-	45 V/m DC/AC



### 3.2.1. Koejärjestelyt

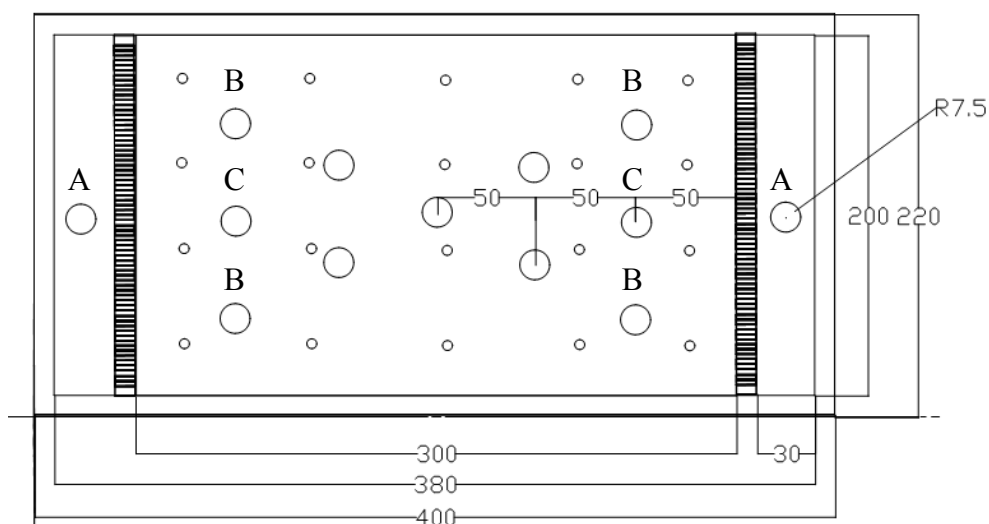
Laboratoriokokeita varten valmistettiin viisi kappaletta laboratoriokoon kooreaktoria PVC muovista Tunkua Oy:ssä. Reaktorimateriaaliksi valittiin PVC sen hapettimen kestäkyvyn takia. Reaktoreiden tyypikuva on esitetty kuvassa 11. Kooreaktorit koostuivat kahdesta, sisemmästä ja ulommasta, läpinäkyvästä PVC muovista hitsatusta laatikosta. Ulompi laatikko (sisämitat; pituus 38 cm, leveys 20 cm ja korkeus 20 cm) oli muuten kiinteä ja suljettu, paitsi kanteen oli varattu 5 cm välein reiät prosessiteknikan ja näytteenottimien läpiviennille. Läpiviennit oli tiivistetty IP42 luokan läpivientitiivisteillä ja kansi silikonimuovilla. Sisempi laatikko toimi varsinaisena reaktoriosana. Sisempi laatikko oli asemoitu ulomman laatikon sisälle siten, että sen päätyseinät ja pohjat olivat irti ulommasta laatikosta. Sisempi laatikko (sisämitat; pituus 30 cm, leveys 20 cm ja korkeus 17 cm) oli rei'itetty päädyistään ja pohjastaan, mahdollistaen vedenpinnan vaihtelun mallintamisen ja vesifaasin tutkimisen.

Kokeessa käytetyt maanäytteet otettiin 15.2.2008 kaivinkoneella koekuopasta tutkimuskohteesta PPK (liite 5) 80 litran saaveihin, jotka varastoitiin TTY:n kylmähuoneessa lämpötilassa +4 °C, kokeen alkuun saakka. Koekaivannosta satunnaisotettujen ei-homogenisoitujen maanäytteiden todettiin sisältävän mineraaliöljyjä (C10-C12) 30 mg/kg, (C12-C14) 210 mg/kg ja (C16-C35) 80 mg/kg, vastaten prosentuaalisesti jakaumaa 9 %, 66 %, 25 %; viitaten pilaantumana olevan diesel ja voiteluöljylähtöistä. Maa-aines luokiteltiin alustavasti silmämääräisesti havainnoiden hiekaksi / silttiseksi hiekaksi. Maan tarkemmat ominaisuudet määritettiin analyttisesti Reich (2008) toimesta ja ovat kuvattu taulukossa 2.

**Taulukko 2.** Homogenisoimattoman maa-aineksen ominaisuudet Reich (2008) mukaisesti. Osa luvuista pyöristetty kokonaislukuun.

Parametri	Yksikkö	Arvo
Hiekka/Siltti/Savi	(%)	62 / 19 / 19
Vesipitoisuus ennen kuivausta	(%)	22
NOM (LOI)	(%)	0,076
pH -arvo	(pH)	7,5
Öljyhiilivedyt (C10-C40)	(mg/kg)	1720
Alumiini (Al)	(mg/kg)	7500
Arseeni (Ar)	(mg/kg)	n.d.
Kromi (Cr)	(mg/kg)	16
Kupari (Cu)	(mg/kg)	12
Rauta (Fe)	(mg/kg)	10900
Lyijy (Pb)	(mg/kg)	6,4
Mangaani (Mn)	(mg/kg)	97
Nikkeli (Ni)	(mg/kg)	9,5
Kadmium (Cd)	(mg/kg)	n.d.
Sinkki (Zn)	(mg/kg)	28

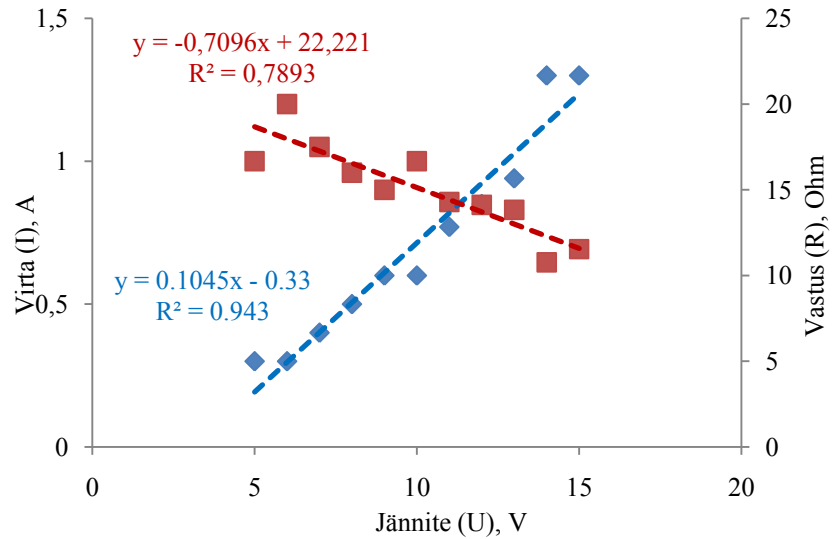




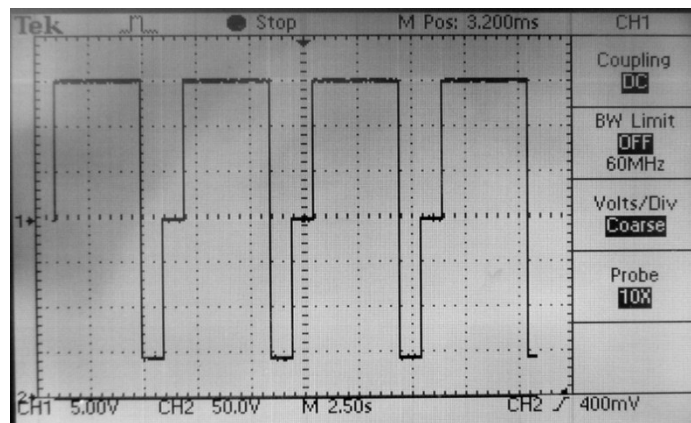
**Kuva 12.** Reaktorin asettelu yläpuolelta katsottuna. Vedenlisäys reaktoreihin läpivienneistä (A), elektrodit pisteissä (B) ja hapetinliuoksen syöttö pisteistä (C).

Seuraavaksi reaktoreihin asetettiin koejärjestelyn mukaisesti anodit, katodit ja vertikaaliset injektioputket hapettimelle. Asettelu oli kaikilla reaktoreilla kuvan 12 mukainen. Elektrodeina käytettiin rautaelektrodeja, jotka olivat 1 cm halkaisijaltaan ja 17 cm pituudeltaan. Elektrodit asennettiin työntämällä maa-aineksen pinnasta, sisemmän koereaktorin pohjaan. Elektrodit kytkettiin virtalähteeseen kiinni suojaetuilla  $2 \times 1,5 \text{ mm}^2$  kupari kaapeleilla käyttäen kupariliittimiä elektrodikytkennässä. Hapettimen injektointiputket valmistettiin sisähalkaisijaltaan 1,0 cm vinyyliputkesta, joka ulotettiin reaktorin ulkopuolelta kannen läpivientien kautta sisemmän laatikon pohjaan. Maa-aineksen peittoon jäävä osa vinyyliputkista rei'itettiin 1 mm paksuisilla rei'illä putken ympäri.

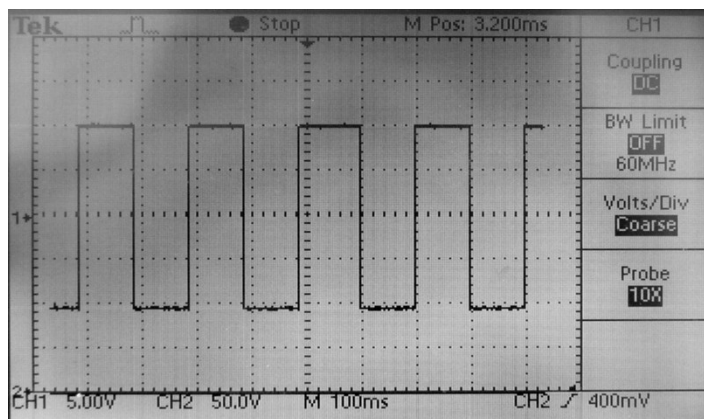
Valmistellut koereaktorit sijoitettiin vetokaappiin ja elektrodeilla varustetut reaktorit kytkettiin tutkimusohjelman mukaisesti vastaavasti virtalähteisiin. Virtalähteinä käytettiin kahta kappaletta virraltaan, jännitteeltään ja pulssimuodoltaan säädettäviä Eko Harden Technologies Oy:n Eco Unit 1.0 virtalähteitä (PTC RM&S, Hollanti). Kokeen alussa virtalähteiden jännitearvoja säädettiin välillä 5 - 15 V (DC) ja piirin syntynyt virta kirjattiin (kuva 13). Taulukoitujen arvojen avulla laskettiin koereaktoreiden tuottama vastus, jonka avulla pääteltiin optimaalisen (kustannustehokkaimman) jännitteen reaktoreille asettuvan 10 - 15 V. Koska tavoitteena oli minimoida sähkönkulutusta, säädettiin virtalähteet syöttämään 10 V jännitettä. Jännite vastasi sähkökentän vahvuudelta 45 V/m, elektrokineettisten ja elektrokemiallisten kokeiden osalta. Elektrokineettisissä koereaktoreissa virtalähde säädettiin tuottamaan moduloitu polarisaatioltaan pääosin yhdensuuntainen syöte, pienellä vastakkaissuuntaisella lepokomponentilla (kuva 14). Elektrokemiallisissa reaktoreissa virtalähde säädettiin tuottamaan kanttiaallon muotoon moduloitu syöte, jonka polarisaatio muuttui ohjelmoidusti (kuva 15).



**Kuva 13.** EO kooreaktorilla tehdyt virtamittaukset vaihtelevilla jännitteillä kooreaktorin luontaisen vastuksen ja optimaalisen jännitteen määrittämiseksi.



**Kuva 14.** Elektro-osmoosin kokeisiin (EO-F) käytetty aaltomuoto (Tektronix TDS 210 oskilloskoopin ruudunkaappaus)



**Kuva 15.** Elektrokemiallisiin kokeisiin (EKO, EKO-F) käytetty aaltomuoto (Tektronix TDS 210 oskilloskoopin ruudunkaappaus)

Reich (2008) oli tutkinut aiemmassa työssään saman maa-aineksen osalta öljyhiilivetyjen reduktiota vety- ja kalsiumperoksidi hapetuksella vesifaasissa Erlenmeyer mittakaavassa. Kyseisessä tutkimuksessa myös tässä kokeessa käytettyyn maa-aineeseen viitattiin lyhenteellä ”Soil P”. Kokeessa sekoitettiin 40 ml (0,005 – 0,5 M)  $\text{H}_2\text{O}_2$  liuosta 40 g mineraaliöljyllä pilaantuneen maan kanssa Erlenmeyersissä ja näytettä sekoitettiin levysekoittimella 72 tuntia 160 rpm nopeudella. Tutkimuksessa havaittiin jo 0,005 M pitoisuuden riittävän mineraaliöljyjen tehokkaaseen reduktioon kyseisessä maa-aineksessa. Kokeessa 0,005 M annoksella mineraaliöljypitoisuudesta (C10-C40) 1720 mg/kg saavutettiin yli 70 % reduktio. Tämä vastaa massana 6,8 mg vetyperoksidia per 40 g pilaantunutta maata tai laskennallista mineraaliöljypitoisuutta (C10-C40) 68 mg. Tuloksista johdetut suhdeluvut reduktioon vaadituille vetyperoksidin suhteille maan ja mineraaliöljyjen kanssa vastaavat suhdelukuja 1:6000 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :maa) ja 1:10 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :mineraaliöljy). Tämän taustan perusteella reaktorikokeissa päätettiin käyttää edellisiä tuloksia varmuuskertoimella, käyttäen suurinta kokeessa käytettyä konsentraatiota 0,5 M. Tämän perusteella asetettiin kokeessa käytettäväksi  $\text{H}_2\text{O}_2$ :mineraaliöljy suhteeksi 1:5, vastaten laskennalliselle mineraaliöljypitoisuudelle 30 g/reaktori, vetyperoksidisyötettä 6 g/reaktori.

Kokeen käynnistyksen yhteydessä kooreaktorit täytettiin hanavedellä, siten että sisemmässä kooreaktorissa maa-aineksesta 5 cm oli vedenpinnan alla. Tällä ratkaisulla pyrittiin tutkimaan eri kosteusolosuhteiden vaikutusta eri kunnostusmenetelmien vaikuttavuuteen. Kokeen aikana vettä lisättiin kooreaktoreihin keskimäärin kolmen vuorokauden välein siten, että vedenpinta säilyi alkuperäisellä tasollaan koko kokeen ajan.

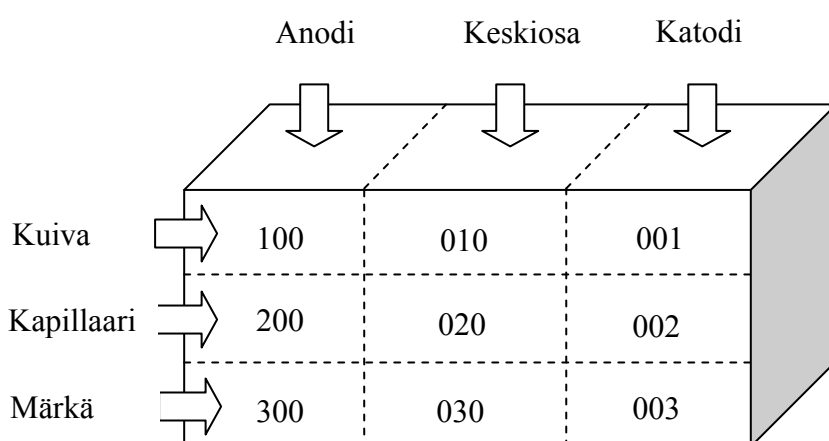
Hapettimena käytettiin 30 massa-% vetyperoksidista (9,8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (MERCK KGaA; 64271 Darmstadt) tislattua milli-Q vedellä 1,7 massa-% pitoisuuteen (0,5 M) laimennettua vetyperoksidiliuosta. Liuosta injektointiin kolmeen valittuun reaktoriin: FEN, EO-F, EKO-F. Kyseisiin reaktoreihin injektointiin, sekä anodi että katodi – päädyissä sijaitseviin (kuva 12) pisteisiin. Injektointi tehtiin käyttämällä muovista mittaruiskua, minkä jälkeen injektioputkien päät peitettiin suojamuovilla (Parafilm M, SPI Supplies), reaktoreiden kaasutiiviyden edistämiseksi. Kokeen aikana reaktoreihin syötettiin säännöllisesti veden lisäyksen yhteydessä hapetinliuosta 20 ml (0,5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) injektioputkea kohden, vastaten 40 ml (0,5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reaktoria kohden. Koko laboratoriokokeen aikana 1,7 massa-% hapetinliuosta (0,5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) injektointiin reaktoria kohden 9 kertaa, yhteensä 360 ml/reaktori. Liuosmäärä vastasi tavoiteltua massamäärää 6,1 g (0,2 mol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  annosta reaktoria kohden.

### 3.2.2. Näytteenotto

Kokeen alkuvaiheessa reaktoreihin annostellusta, seulotusta ja homogenisoidusta maasta otettiin kolme satunnaisnäytettä maa-aineksen lähtöpitoisuuksien määrittämiseksi. Lähtöpitoisuusmäärittelyssä selvitettiin maa-aineksen kuiva-aine, pH (vesi 25 °C), öljyhiilivetypitoisuus (fraktioittain) ja metallipitoisuudet, sekä liukoinen että kokonaismetallit kuningasvesiuuttona.

Hapettimen syötön yhteydessä reaktoreiden molemminpuolisista vesisäiliöistä mitattiin happamuus siirrettävällä pH mittarilla SA720 (Orion, Suomi). Reaktoriveden happamuutta ei kuitenkaan säädetty kokeen aikana, vaan pitoisuutta seurattiin suurten muutosten havainnoimiseksi. Kokeen alussa ja tarkastusten yhteydessä mitattiin myös reaktoreiden sähköjärjestelmien syöttöarvot sekä virtapiirien virta-, jännite- ja vastusarvot yleismittarilla 179 True RMS Multimeter (Fluke, USA). Kokeen loppupuolella mitattiin järjestelmän virtapiirin syöttöarvoja ja pulssimuotoa tarkemmin TTY:n protolaboratorion toimesta käyttämällä kaksikanavaista reaaliaikaista digitaalista oskilloskooppia TDS210 (Tektronix, USA).

Kokeen päättyessä 30 vuorokautta aloituksesta, koereaktoreiden kannet poistettiin ja reaktoreista mitattiin vesifaasin pH. Koereaktoreiden maa-aines poistettiin reaktoreista kerroksittain, siten että siitä saatiin koostettua 9 osanäytettä ja kolme kokoomanäytettä, jakaen reaktorit sekä vertikaalisesti että horisontaalisesti matriisiksi kuvan 16 mukaisesti. Kokoomanäytteet kasattiin horisontaalisista sektioista, kuvastaen anodi, katodi ja keskiosa vyöhykkeitä, sekä pelkissä hapetinreaktoreissa hapettimen syöttövyöhykkeitä ja keskiosaa. Vertikaalivyöhykkeen jako reaktorissa kuvastaa maaperän huokostilavuuden kosteuspitoisuuden jakautumista ympäristössä. Kokoomanäytteitä ei kasattu erikseen vertikaalisista ”kosteusvyöhykkeistä”.

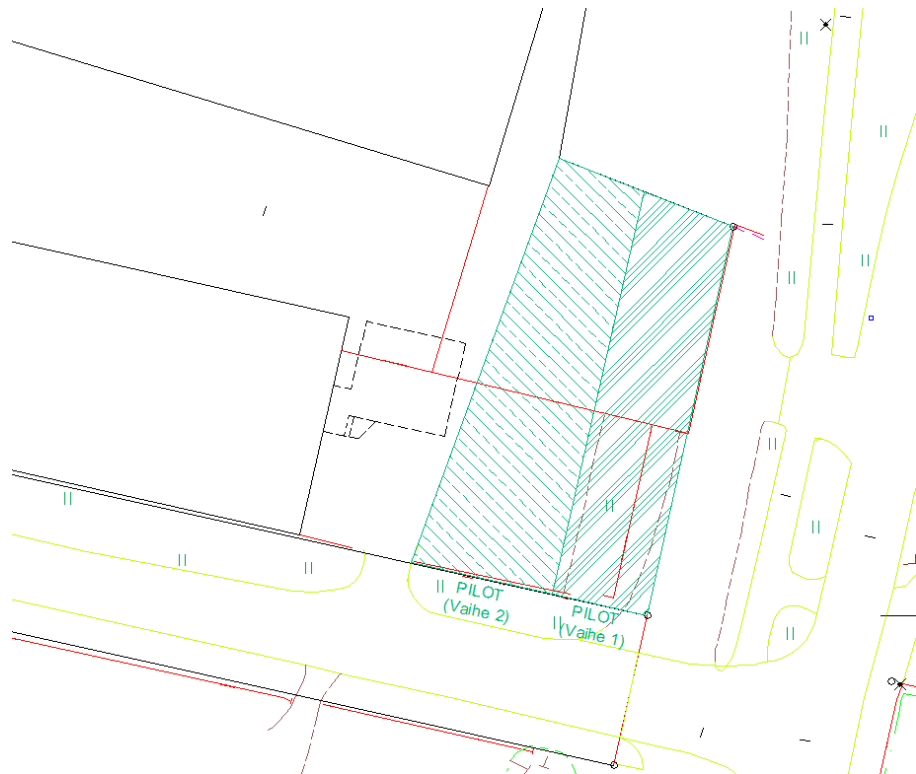


**Kuva 16.** Reaktoreiden maa-aineksen jako osanäytteisiin ja näytesektoreiden nimeäminen.

### 3.3. Pilot-mittakaavan kenttäkokeet

Pilot mittakaavan kenttäkokeet suunniteltiin toteutettavaksi laboratoriovaiheen tulosten analysoinnin jälkeen, kun tekniikoiden toimivuutta kyseiselle maa-ainekselle oli alustavasti mallinnettu. Pilot-mittakaavan kokeiden suunnittelu ja pohjustus aloitettiin kuitenkin samaan aikaan laboratorioskokeiden suunnittelun kanssa, alueen geologiaa ja saastuneisuutta tarkentavilla tutkimuksilla. Varsinainen pilot-mittakaavan kenttäkoe toteutettiin tutkimuskohteessa ”PPK” aikavälillä 15.12.2008 – 3.9.2010 jolloin koeajaksi muodostui 627 vuorokautta.

Pilot mittakaavan kenttäkokeiden teknisestä suunnittelusta ja pilot järjestelmän koneistuksesta sekä asennuksesta vastasi Doranova Oy. Kenttävaiheen koejärjestelyjen tarkoituksena oli tutkia laboratoriomittakaavassa vertailtujen tekniikoiden toimivuutta suuremmassa mittakaavassa, todellisessa heterogeenisessä ympäristössä. Koealue, kuten koeaikakin, jaettiin kahteen erilliseen osioon useampien kunnostusvariaatioiden tutkimisen mahdollistamiseksi. Koealueet nimettiin pilot I (PPK/p1) ja pilot II (PPK/p2) alueisiin, joista ensimmäisellä tutkittiin elektrokemiallisen ja kemiallisen hapetuksen yhdistämistä ja jälkimmäisellä pelkkää kemiallista hapetusta. Tutkimusalueen jako koealueisiin on esitetty kuvassa 17.



**Kuva 17.** Pilot-mittakaavan kenttäkoealueen jako pilot I ja pilot II alueisiin. Oikeanpuoleinen alue kuvaa PPK/p1 aluetta ja vasemmanpuoleinen PPK/p2 aluetta. (Doranova Oy)

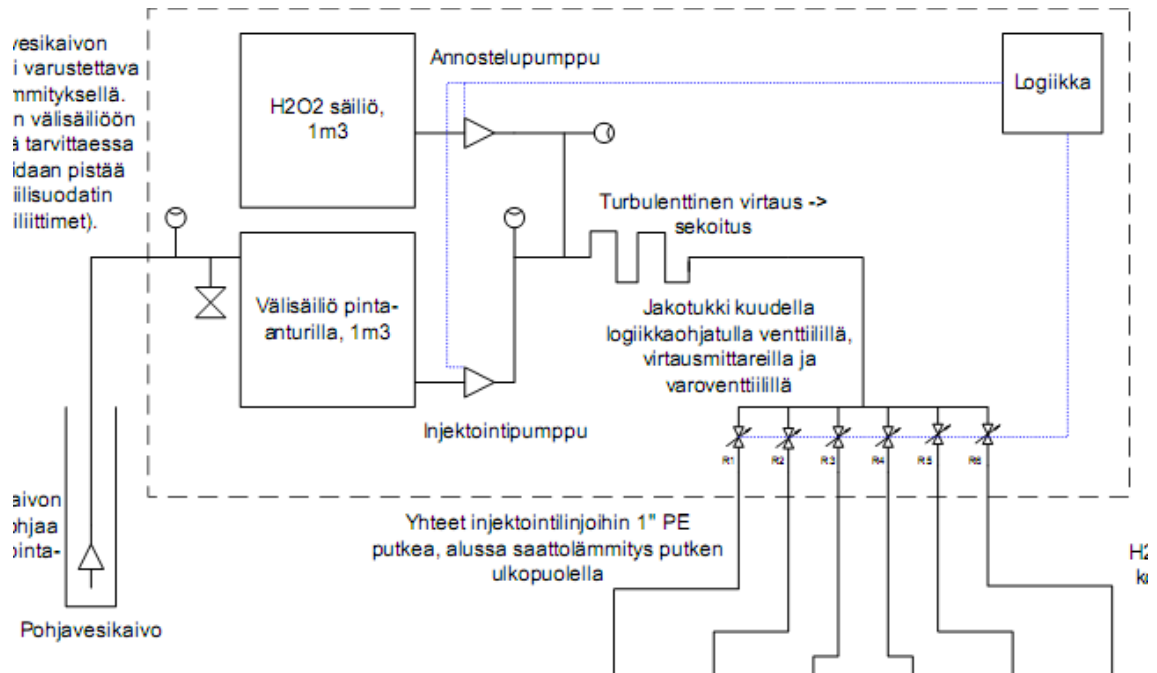
### 3.3.1. Koejärjestelyt

Kenttäkokeita varten valmistettiin erillinen tutkimuskunnostusyksikkö, joka koottiin 20' (20 jalkaa ~ 6,66 m) ISO standardin mukaiseen merikonttiin. Kontti eristettiin sisäpuolelta 10 cm polyuretaanieristeellä pakkasenkestävyyden parantamiseksi ja pinnoitettiin 12 mm vesivanerilla. Kontti varustettiin myös sähkölämmityksellä. Yksikkö sisälsi prosessioperaatioinaan elektrokemiallisen kunnostuksen ohjausyksikön Eco Unit 1.0 virtalähteitä (PTC RM&S, Hollanti), sekä kemiallisen hapetuksen syöttöjärjestelmän koostuen: pohjaveden pumppausyksiköstä, veden suodattamisesta, hapettimen automaattisesta syötöstä, sekä logiikkaohjatusta hapettimen maaperään injektointijärjestelmästä. Kunnostusyksikön prosessikuvaus on esitetty kuvassa 18. Yksikkö rakennettiin ja testattiin Doranova Oy:n toimistolla Vesilahdella syksyllä 2008.

Kunnostusyksikön prosessiveden hankinta toteutettiin käyttämällä konttiin asennettua imupumppua (Alfa Laval Oy, Suomi). Nostetun pohjaveden kokonaismäärä mitattiin syöttölinjojen vesimittareilla (6kpl) ja se suodatettiin hieno- ja haitta-aineista sekä metalleista aktiivihiihli-suodattimella DoAct 100 (Doranova Oy, Suomi). Suodatettu vesi varastoitiin välisäiliöön prosessivedeksi. Järjestelmää oli rakennettu ohjaamaan kohdekohtainen Simantech logiikka (Siemens AG, Saksa) jonka ohjelman mukaisesti vettä pumpattiin linjapumpulla (Alfa Laval Oy, Suomi) välisäiliöstä, samanaikaisesti virtaamaan sekoittaen hapetinta varastosäiliöstä syöttöpumpulla (Dosatron Ltd, USA. / Emec Srl, Italia). Lopullinen hapetinliuos johdettiin jakotukeille, jossa logiikkaohjatut venttiilit (6 kpl) vapauttivat ohjelman mukaisesti liuosta koe-alueelle, mitaten samalla kokonaissyöttemäärän linjoittain. Laitteisto varustettiin myös etävalvonnalla, joka ilmoitti kohteen valvojalle laitteiston mahdollisista vikatilanteista ja toimintatilasta.

Koealueen PPK/p1 alue valmisteltiin ja asennettiin ensimmäisessä vaiheessa joulukuussa 2008. Alueeksi rajattiin puolet tutkimusalueesta, noin 500 m<sup>2</sup> kokoinen osa tutkimusalueen itäosasta (kuva 17). Alueelle PPK/p1 asennettiin prosessijärjestelmät sekä elektrokemiallisen, että kemiallisen hapetuksen käyttämiselle tutkimuksessa. Ensin alueelta poistettiin pintarakenteet, jotka olivat pääosin ruusunmarjapensaita, sekä asfaltointia. Seuraavaksi alueelta poistettiin metrin kerros pintamaata, joka oli voimakkaasti PAH yhdisteillä pilaantunutta. Pintamaa oli pääosin täyttömaata, sekä karkeaa hiekkaa jossa saaste esiintyi selvinä, kristallimaisina mustina kiteinä. Täyttömaata ei palautettu käyttöön, vaan se kuljetettiin kokonaisuudessaan joko ongelmajätteenä (107,36 t) käsiteltäväksi Ekokem Oy:n Kellahden käsittelylaitokseen tai lievästi pilaantuneena maana (408,86 t) Hangassuon jäteasemalle Poriin.





**Kuva 18.** Pilot tutkimuskunnostusyksikön prosessikuvaus. Katkoviiva kuvaa eristetyn kontin seinää, erottaen kunnostusyksikön sisä- ja ulkopuoliset yksikköprosessit ja operaatiot.

Pintamaan poiston jälkeen, maaperän hiekka tasattiin ja maahan asennettiin elektrodit sekä hapettimen syöttölinjat. Elektrodeina käytettiin rautaisia 32 mm ulkohalkaisijaltaan olevia, 2 m pitkiä, onttoja rautaputkia. Putkien päät oli varustettu kierteillä yhteen liittämistä varten. Putkien pohjiin asennettiin metalliset teräkartiot ja ne asennettiin maaperään painamalla ylhäältä kaivinkoneella haluttuun asennussyvyyteen saakka. Kaikkien elektrodien pohjat asennettiin syvyyteen 3 m.p.a. alkaen syvyydestä 1 m.p.a.. Elektrodit kytkettiin sarjoihin, jotka muodostivat alueelle kuusi erillistä sarjaan kytkettyä elektrodirivistöä, joista kolme muodostui kuudesta elektrodista ja kolme viidestä elektrodista. Sarjaan kytketyt elektrodirivistöt kytkettiin rinnan kunnostusyksikön elektrokemialliseen kunnostusprosessin ohjausyksikköön, muodostaen alueelle kolme yhtenäistä etelä-pohjoinen suuntaista elektrodirivistöä. Elektrodirivistöjen sijoittelussa ja mitoituksessa käytettiin apuna Alshawabkeh (2000) menetelmiä minimoiden laskennallisesti elektrodikonfiguraation tehottoman alueen määrä. Elektrodit kytkettiin käyttämällä kaapeliliittimiä rautaputkien päissä, joihin kuparinen maakaapeli (MCMK 2x2,5) liitettiin. Kaapeliliitos suojattiin kutistemuovilla ja maakaapelit kaapelinsuojilla.

Laitteiston tarvitsema prosessivesi nostettiin pohjavesikaivosta, joka rakennettiin PPK/p1 alueen keskelle (liite 5). Kaivo asennettiin keskiraskaalla painokairauskalustolla, käyttämällä PEH 60/4,8 putkea ja asennettiin syvyyteen -1,7 m.p.y. (7 m.p.a.). Putken alapäästä yksi metri varustettiin siiviläputkella (0,3 mm). Kaivon ympärille maanalle asennettiin betonirengas, josta johdettiin lämpöeristetyt ja saattolämmitetyt vesiputket (PEM 32/4,2) tutkimuskunnostusyksikön sisälle.

Kemiallisen hapetuksen syöttöjärjestelmä rakennettiin horisontaalisesti, elektrodirivistöjen väliin. Kunnostuksikoltä hapetinliuos johdettiin alueelle lämpöeristetyissä ja saattolämmitetyissä vesiputkissa (PEM 32/4,2). Vesiputket haaroitettiin alueen keskellä T-liittimillä, josta liuos johdettiin etelä-pohjois suuntaisesti meneviin imeytyslinjoihin. Linjamateriaalina käytettiin (PEX 80/2,2) salaojaputkea, joka asennettiin lievään kallistukseen kohti reunoja. Salaojaputket asennettiin sorapetiin (Sr 8-16 mm) tasaisen imeytymisen edistämiseksi.

Asennustöiden päätteeksi koealue peitettiin kantavalla maakerroksella (SrMr 16-32) ja tiivistettiin liikennekäyttöä kestäväksi. Kaikki maanalaiset kaapelit ja putket tuotiin ylös asennuskaivosta, kunnostyksikön alapuolta, josta ne johdettiin konttiin ja kytkettiin prosessitekniikkaan. Asennusten lopuksi kaikki alueen valaisimet ja muut pinta-asennukset palautettiin aiempaan sijaintiinsa.

Kenttäkokeet alueella PPK/p1 käynnistettiin joulukuussa 2008 (9.12.2008). Toiminnan käynnistuksen yhteydessä elektrokemiallinen prosessi käynnistettiin ja säädettiin toimintakuntoon. Samaan aikaan käynnistettiin hapetinliuoksen syöttö koelauelle käyttäen kaikkia kuutta erillistä imeytyslinjaa (imeytyslinjat 1-6). Hapetinliuoksena käytettiin vetyperoksidiliuosta, joka valmistettiin teollisesta 60 massa-% vetyperoksidista (Solvay Chemicals Oy, Suomi) ja laimennettiin alueen luontaisella pohjavedellä tavoiteltuun loppupitoisuuteen. Kenttäkokeiden alkuvaiheessa alueelle PPK/p1 pyrittiin syöttämään 5 vol-% (1,1 M  $H_2O_2$ ) hapetinliuosta 4 kertaa vuorokaudessa, 70 litraa per imeytyslinja aikajaksolla 9.12.2008 – 15.4.2009. Tavoitteen ei kuitenkaan päästy johtuen käytetyn annostelupumpun (Dosatron) toistuvista epämääräisistä vioista. Lopulta annostelupumppu vaihdettiin 15.4.2009 tekniikaltaan erilaiseen kalvopumppuun (Emec Srl., Italia), kun havaittiin aiemman annostelupumpun hapettuneen sisäosiltaan johtuen käytettyjen kemikaalien vahvuudesta. Kemikaalin komponenteille aiheuttavien ongelmien johdosta ajalla 15.4.2009 - 1.6.2009 alueelle PPK/p1 pyrittiin syöttämään 2 vol-% (0,74 M  $H_2O_2$ ) 5 kertaa vuorokaudessa, 80 litraa per imeytyslinja.

Tutkimusta laajennettiin kesäkuussa 2009, kuusi kuukautta koekunnostuksen aloittamisen jälkeen alueella PKK/p1. Koealueella valmisteltiin PKK/p2 alue sekä asennettiin koko tutkimusaleelle kuusi uutta käsisyöttöpistettä hapetinliuokselle. Hapetinliuoksen käsisyöttöpisteistä viisi (KS1-KS5) olivat kolmen metrin syvyisiä ja yksi (KS6) kuuden metrin syvyinen. Käsisyöttöpisteet asennettiin keskiraskaalla painokairauskalustolla, käyttäen PEH 48/4,8 putkea ja ylösnousut suojattiin pienillä teräksisillä kaivonkansilla. Koealue ”pilot II” (PKK/p2) valmisteltiin toimintakuntoon 1.7.2009. Alueeksi rajattiin tutkimusalueen toinen puoli, 500 m<sup>2</sup> kokoinen alue tutkimusalueen länsireunasta. Alueelle PPK/p2 asennettiin prosessijärjestelmät vain kemiallisen hapetuksen soveltamiselle in situ. Alue valmisteltiin rakennusteknisesti yhtenevästi alueen PPK/p1 kanssa. Pintamaan poiston yhteydessä alueelta poistettiin 144,4 tonnia maata joka kuljetettiin ongelmajätteenä (71,7t) käsiteltäväksi Ekokem Oy:n Kellahden käsittelylaitokseen ja lievästi pilaantuneena maana (72,7 t) Hangassuon

jäteasemalle Poriin. Alueen hapettimen imeytyslinjoina käytettiin salaojaputkien sijasta rei'itettyä vesiputkea (PEM 26/2,6). Alueelle asennettiin kolme erimittaista imeytyslinjaa. Putket asetettiin ympäri kaivettua ja tasattua koealuetta, muodostaen vaakatasossa kiemurtelevia putkistoja. Maahan asennettuihin putkiin porattiin akkuporakoneella kohteessa 2 mm kokoisia reikiä, noin 50-100 cm etäisyydelle toisistaan. Reikien tiheys säädettiin kohteessa putkien ollessa normaalissa käyttöpaineessaan täytettynä vedellä. Reikiä porattiin tiheydelle, jonka havaittiin tuottavan mahdollisimman tasaisen veden jakauman imeytyslinjan ympäristöön. Alue peiteltiin ja viimeisteltiin yhtenevästi alueen PPK/p1 kanssa.

Kunnostusyksikköön kytkettiin alueen PPK/p2 kolme imeytyslinjaa, yhdistämällä PPK/p1 alueen kuusi imeytyslinjaa kolmeksi (imeytyslijat 1-3) ja käyttämällä kolmea (imeytyslijat 4-6) alueen PPK/p2 hapettimen syöttöön. Tavoitteeksi asetettiin syöttää alueelle PPK/p1, sekä PPK/p2 2 vol-% (0,74 M  $H_2O_2$ ) hapetinliuosta 4 kertaa vuorokaudessa, 90 litraa per imeytyslinja (1-6) ajanjaksolla 1.7.2009 – 2.6.2010. Lisäksi käsisyöttöpisteisiin KS1-KS6 syötettiin 2 vol-% (0,74 M  $H_2O_2$ ) hapetinliuosta ajanjaksolla 1.7.2009 – 1.6.2010 joka toinen viikko, 50 litraa per käsisyöttöpiste.

### **3.3.2. Näytteenotto**

Kenttäkokeiden seuranta, sekä laitteiston käyttö- ja huoltotoimenpiteet suoritettiin koeaikana kahden viikon välein, seurantaohjelman mukaisesti (taulukko 3). Kunnostusprosessia seurattiin tarkastuskäyntien yhteydessä pääasiassa koelaitteiston energian, veden ja kemikaalien kulutuksen kautta, sekä laitoksen syötteiden kokonaismäärän kautta. Tarkastuskäyntien yhteydessä laitteiston prosessikomponenttien toiminta ja eheys tarkastettiin myös silmämääräisesti. Tutkimusaluetta seurattiin myös pohjaveden suojaamisen näkökulmasta, tarkastelemalla prosessin vaikutuksia pohjaveteen tarkastuskäyntien yhteydessä. Alueen haitta-ainepitoisuuksien kehittymistä seurattiin tarkemmin neljännesvuosittain, sekä maaperä- että pohjavesinäyttein.

**Taulukko 3.** Kenttäkokeiden seurantaohjelma prosessin ja haitta-ainepitoisuuksien osalta pilot tutkimuksen aikana alueella PPK.

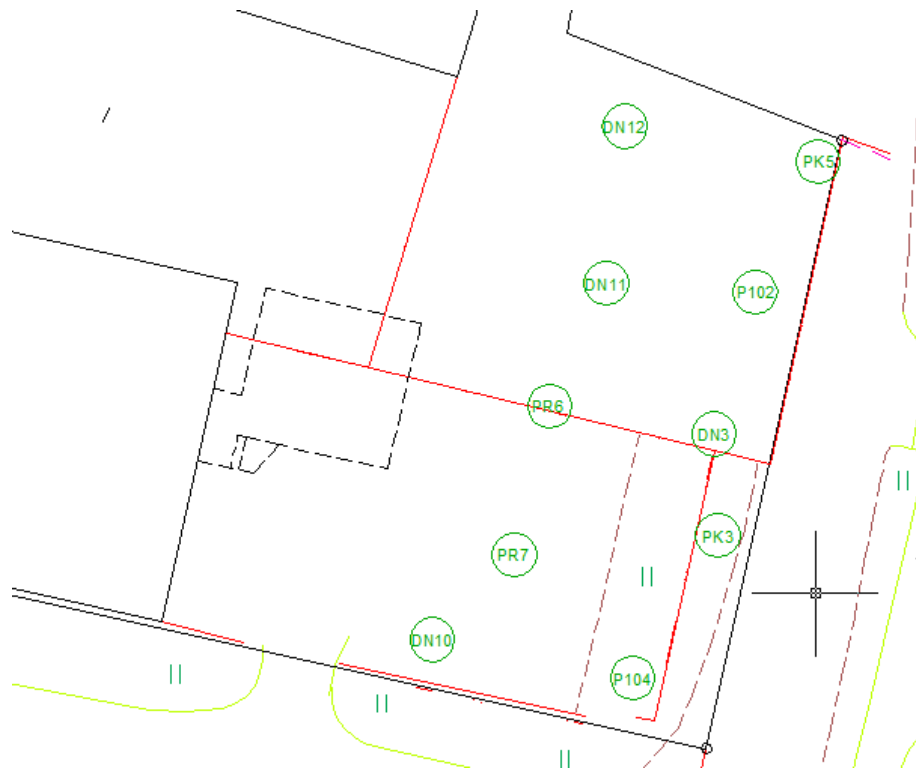
Mittautapa / faasi	Näytepisteet	Määrittelykset	Frekvenssi
Prosessimittaukset: Sähkökemiallinen ja kemiallinen prosessi	Energiankulutus, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kulutus, prosessiveden määrä, injektoidun liuoksen määrä	Energia (kWh), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg 100% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), Vesi/liuos (l)	0,5 kk välein
Kenttämittaukset: Haitta-ainepitoisuusseuranta, liukoiset.	Pohjavesinäytteenotto: HP1, HP2, HP3 ja KAIVO.	pH (pH), lämpötila (*C), happipitoisuus (O <sub>2</sub> ) ja sähkönjohtokyky (EC)	0,5 kk välein
Laboratorioanalyysit: Haitta-ainepitoisuusseuranta, liukoiset.	Pohjavesinäytteenotto: HP1, HP2, HP3 ja KAIVO.	Öljyhiilivety-, PAH ja metallimääritykset laboratoriossa	3 kk välein
Kenttämittaukset: Haitta-ainepitoisuusseuranta, maaperä.	Maanäytteenotto: kairanäyte, vähintään 1 näyte/100m <sup>2</sup>	Aistinvaraiset havainnot, öljyhiilivetyjen kenttämääritys	3 kk välein
Laboratorioanalyysit: Haitta-ainepitoisuusseuranta, maaperä.	Maanäytteenotto: kairanäyte, vähintään 1 näyte/100m <sup>2</sup>	Öljyhiilivety- ja PAH -määritykset laboratoriossa	3 kk välein

Tutkimusalueen pohjavettä seurattiin tarkastuskäyntien yhteydessä kahden viikon välein kolmesta jo aiemmin käytössä olleesta pohjaveden havaintopisteestä (HP1-HP3), joista oli monitoroitu alueen oletettuja PAH pitoisuuksia. Havaintopisteet oli asennettu tutkimusalueen ympäristöön vuonna 2007 ja niiden sijainti esitetään kuvassa 3 ja liitteessä 5, sekä putkikortit liitteessä 6. Näiden lisäksi pohjavettä seurattiin prosessiveden näkökulmasta, tarkastelemalla tutkimusalueen keskelle asennetun pohjavesikaivon (KAIVO) vedenlaatua. Tarkastusten yhteydessä alueen pohjaveden havaintopisteistä HP1-HP3, sekä prosessiveden ottokaivosta tutkimusalueen keskeltä mitattiin pohjaveden lämpötila, sähkönjohtavuus, pH, Happipitoisuus, Redox-potentiaali sekä vetyperoksidipitoisuus. Vetyperoksidi määritettiin kolorimetrisesti (Quatofix Peroxide) ja muut elektrokemiallisesti kenttämittarilla (WTW Multi 350i). Näiden lisäksi pohjaveden pinnakorkeuksia seurattiin pisteistä HP1-HP3 sähköisellä pinnankorkeusanturilla (Testele Oy, Suomi).

Tarkempi haitta-ainepitoisuuksien kehittymisen seuranta alueella toteutettiin neljännesvuosittain. Seurannan yhteydessä alueelta otettiin vesi ja maaperänäytteet laboratorioanalyysiin. Alueen pohjavesinäytteet otettiin havaintopisteistä HP1-HP3 tyhjentämällä havaintopisteet kolmesti vesitilavuudestaan putkinoutimella, jonka jälkeen havaintopisteiden annettiin tasaantua hetki. Pohjavesinäyte otettiin tämän jälkeen putkinoutimella vesipatsaan keskiosasta. Prosessiveden näytteenoton osalta meneteltiin muuten samoin, paitsi näyte otettiin kunnostusyksikössä sijaitsevasta näytehanasta, eikä kaivoa tyhjennetty erikseen. Vesinäytteistä analysoitiin laboratoriossa öljyhiilivety, PAH ja metalli-pitoisuudet.

Maaperänäytepisteet valittiin alueelta siten, että ne edustivat mahdollisimman laajalti tutkimusaluetta. Koska alueen maaperästä oli poistettu ylin metrin kerros pintamaata ongelmajätteenä, ei näytteenotossa enää keskitytty ylimpään metrin kerrokseen. Maaperänäytteet pyrittiin ottamaan pääosin kuivista maaperäkerroksista, kuitenkin mahdollisimman syvältä. Pääosin näytteet otettiin 3-4 m.p.a. (kapilaarivyöhyke), sekä vaihtelevasti lisänäytteenotoin ylemmästä hiekkamaasta 2-3 m.p.a. (väli-, vajovesivyöhyke) että pohjaveden pinnan alaisesta hiekkamaasta 4-6 m.p.a. (pohjavesivyöhyke). Kaikki maaperänäytepisteet on esitetty kuvassa 19 ja liitteessä 5.

Maaperänäytteenotossa käytettiin keskiraskasta kairakalustoa varustettuna auger – nostimella. Näytteet kerättiin augerista metallilastalla, jolla poistettiin ennen varsinaisen näytteen ottamista nostimesta näytteen pintakerros, eri maaperäkerrosten välisen kontaminaatoriskin minimoimiseksi. Eri ajankohtana otetut samaa kenttänäytepistettä edustavat näytteet eivät olleet toistuvasti täsmälleen samasta koordinaattipisteestä, vaan teknisistä syistä johtuen ne otettiin 50 cm säteellä olevalta alueelta. Osa maaperänäytteistä tutkittiin kentällä näytteenoton yhteydessä aistinvaraisesti, sekä käyttämällä kenttätesteinä turbidimetristä PetroFlag öljyhiilivety määritystä (Dexsil, USA). Kaikista maaperänäytteistä analysoitiin laboratoriossa öljyhiilivety ja PAH – pitoisuudet.



**Kuva 19.** Pilot-mittakaavan kenttäkoealueen maaperänäytteiden tutkimuspisteiden sijainti ja nimeäminen pilot I ja pilot II alueilla. (Doranova Oy)

### 3.4. Analytiikka

Kaikki tutkimuksen aikaiset analyysit suoritettiin akkreditoituissa ympäristölaboratorioissa. Ympäristölaboratoriona tutkimuksessa käytettiin laboratoriovaiheessa ISO 17025 sertifioitua ja akkreditoitua Analycen Eurofins Suomen ympäristölaboratoriota Tampereella öljyhiilivetyjen ja metallien määrittämiseen, sekä ISO 9001 ja 17025 sertifioitua ja akkreditoitua Analycen Eurofins Sweden ympäristölaboratoriota Tukholmassa kokonaismetallien määrittämiseen kuningasvesiuutolla. Kenttätutkimuksissa ympäristölaboratoriona käytettiin sekä ISO 9001 ja 17025 sertifioitua ja akkreditoitua Analytico Eurofins Milieu BV laboratoriota Hollannin Barneveltissä. Alueellisten Eurofins laboratorioden käyttämät koemäärittymiset ja standardit on esitetty taulukossa 4.

**Taulukko 4.** Analyysit ja standardit

Analyysi	Teknikka	Laboratorio	Referenssimenetelmä
Öljyhiilivetymäärittäminen	LVI-GC-FID	Suomi	TRE/K28. mod. ISO/DIS 16703
Öljyhiilivetymäärittäminen		Hollanti	mod. Analytico, Hollanti
PAH	HPLC	Hollanti	mod. Analytico, Hollanti
Metallit, liukoiset		Suomi	SS028150-2, Analycen, Suomi
Metallit, kuningasvesi		Ruotsi	SS028150-2, Analycen, Ruotsi
pH		Suomi	ISO 10390, Analycen, Suomi

Kaikki maa- ja vesinäytteet otettiin happopestyihin steriileihin läpinäkymättömiin lasiastioihin. Metallinäytteet esisuodatettiin kentällä 0,45 µm kalvosuodatimella (Pall GmbH, saksa) ennen pullottamista ja öljyhiilivety –analyysihin meneviin vesinäytteisiin lisättiin 1 ml 4 M suolahappoa näytteen säilytystä varten. Kaikki näyteastiat täytettiin mahdollisimman täyteen. Näytteitä varastoitettiin huolellisesti viileässä ennen toimittamista laboratorioanalyysihin ja kaikki näytteet toimitettiin laboratorioanalyysihin kylmäketjun katkeamatta, viimeistään 48 tuntia näytteenotosta. Osasta näytteistä otettiin rinnakkaisnäytteet näytteenoton ja laboratorioanalytiikan sisäisen virheen arvioimiseksi ja seuraamiseksi.

Näytteenotto pyrittiin tekemään mahdollisimman toistettavasti. Laboratoriossa näytteiden valmistelusta ja näytteenotosta vastasi sama näytteenottaja, myös pilot kokeen aikana näytteenotosta vastasi koko kokeen ajan yksi SYKE sertifioitu näytteenottaja (SYKE sertifikaatti), sekä kairayksikkö operaattoreineen, näytteenottajasta aiheutuvan virheen minimoimiseksi.

## 4. TULOKSET JA TARKASTELU

### 4.1. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeet

Ennen laboratorioskokeiden aloitusta maa-aineena käytetystä kohteen PPK pilaantuneesta maasta oli otettu maanäytteenoton yhteydessä kokoomanäyte. Näytteen mineraaliöljypitoisuuden analysoitiin olevan 330 mg/kg, jakautuen fraktioittain C10-C12: 30 mg/kg (9 %), C12-C14: 210 mg/kg (66 %) ja C16-C35: 80 mg/kg (25 %), viitaten pilaantumana olevan diesel ja voiteluöljylähtöistä. Osa maanäytteistä otettiin TTY:llä käyttöön toisessa tutkimuksessa (Reich, 2008). Viitatussa tutkimuksessa samasta maanäytteestä todettiin alifaattisia mineraaliöljypitoisuuksia yli 1700 mg/kg.

Kokeen aluksi otetuista maanäytteistä analysoitiin mineraaliöljyt ja liukoiset kokonaismetallit sekä kuningasvesiuutolla saatu kokonaismetallipitoisuus. Näytteiden keskiarvopitoisuuksina koemalle saatiin lähtöpitoisuudeksi mineraaliöljyjen osalta 505 mg/kg, jakautuen fraktioittain C10-C21: 455 mg/kg ja C21-C40: 50,5 mg/kg. Maanäytteiden keskimääräinen pH oli 6,0 ja maan kuiva-ainepitoisuus 93,3 %. Metallien osalta keskiarvopitoisuudet on esitetty taulukossa 5.

**Taulukko 5.** Koereaktoreiden aloitusnäytteiden metallipitoisuudet maamatriisissa keskiarvioitettuna ja jaettuna analyysimenetelmittäin. (SS028150=kuningasvesiuutto).

Näytetiedot		Kromi	Rauta	Sinkki	Kupari	Lyijy	Nikkeli
Menetelmä	Yksikkö	Cr	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni
EN 13656	(mg/kg)	3,75	3300	7,85	2,95	3,05	2,45
SS028150	(mg/kg)	11,5	8600	26	10,5	11,5	2,6

Kokeen päätteeksi maanäytteistä analysoitiin mineraaliöljyt fraktioittain C10-C21 ja C21-C40, liukoiset kokonaismetallit, sekä maa- ja vesimatriisin pH. Koereaktoreiden lopetusnäytteiden mineraaliöljyjen keskiarvopitoisuudet on esitetty taulukossa 6 osanäytteittäin. Osanäytteistä kasatuista horisontaalisesti vyöhykkeisistä kokoomanäytteistä, jotka kuvastivat anodi-, keski- ja katodivyöhykettä, analysoitiin liukoisten metallien keskiarvopitoisuudet (taulukko 7), sekä pH (taulukko 8 ja 9).

**Taulukko 6.** Koereaktoreiden lopetusnäytteiden öljyhiilivetytypitoisuudet maamatriisissa, jaettuna kevyeen (C10-C21) ja raskaaseen (C21-C40) fraktioon.

Näytetiedot		BLK		FEN		EO-F		EKO-F		EKO	
Osanäyte	Yksikkö	C10-C21	C21-C40	C10-C21	C21-C40	C10-C21	C21-C40	C10-C21	C21-C40	C10-C21	C21-C40
100	(mg/kg)	480	67	390	53	380	56	390	55	350	57
200	(mg/kg)	620	67	475	60	560	64	510	51	700	72
300	(mg/kg)	630	62	570	51	580	55	580	63	600	66
010	(mg/kg)	480	66	370	53	390	60	410	63	390	69
020	(mg/kg)	670	69	550	57	580	60	520	63	520	64
030	(mg/kg)	630	56	680	58	670	61	620	66	660	72
001	(mg/kg)	440	62	420	61	390	48	480	130	580	64
002	(mg/kg)	650	64	420	46	540	52	440	60	470	81
003	(mg/kg)	620	59	610	57	610	49	530	63	340	84

**Taulukko 7.** Koereaktoreiden lopetusnäytteiden metallipitoisuudet maamatriisissa jaettuna vertikaalisesti vyöhykkeittäin; anodi-, keski- ja katodi-osioon.

Näytetiedot		BLK			FEN			EO-F			EKO-F			EKO		
Metalli	Yksikkö	Ano.	Kes.	Kat.	Ano.	Kes.	Kat.	Ano.	Kes.	Kat.	Ano.	Kes.	Kat.	Ano.	Kes.	Kat.
Kromi, Cr	(mg/kg)	3,4	3,7	3,8	3,8	4	3,9	4	3,7	4,2	3,8	4,2	4,4	4,2	4,2	3,9
Rauta, Fe	(g/kg)	3	3,6	3,3	3,5	3,4	3,4	4,4	3,6	3,8	3,4	3,8	3,9	3,7	3,7	3,6
Sinkki, Zn	(mg/kg)	7,2	8	7,9	8	8,1	8,1	8,5	8	8,7	8	8,8	9	8,6	8,9	8,2
Kupari, Cu	(mg/kg)	2,8	3,1	3	3,1	3,2	3,3	3,4	3,2	3,4	3,1	3,3	3,6	3,3	3,5	3,2
Lyijy, Pb	(mg/kg)	2,7	3,1	2,9	3	3	3,1	3,3	3,1	3,5	3,1	3,3	3,8	3,3	3,3	3,7
Nikkeli, Ni	(mg/kg)	2,2	2,3	2,3	2,5	2,5	2,5	2,9	2,5	2,6	2,3	2,6	2,8	2,6	2,7	2,4

**Taulukko 8.** Koereaktoreiden lopetusnäytteiden maamatriisin pH.

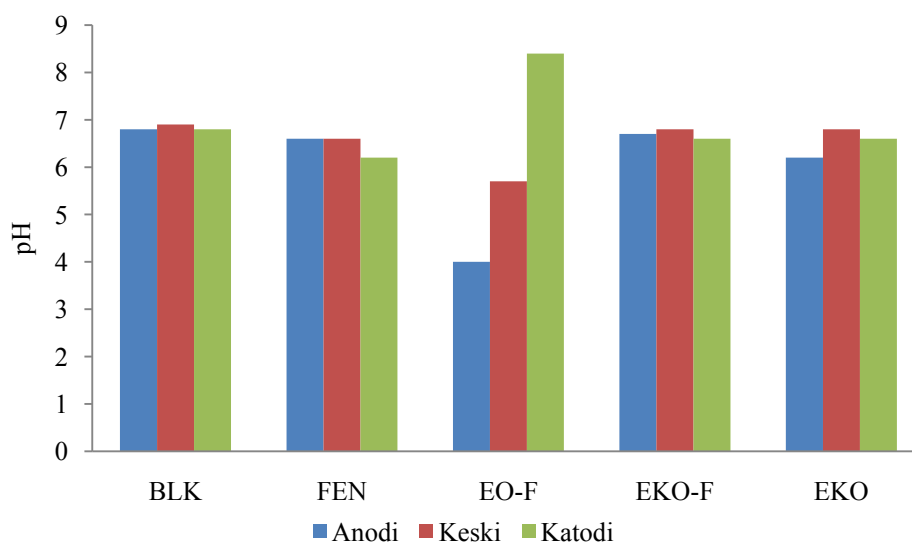
Näyte	BLK	FEN	EO-F	EKO-F	EKO
Anodi	6,8	6,6	4	6,7	6,2
Keski	6,9	6,6	5,7	6,8	6,8
Katodi	6,8	6,2	8,4	6,6	6,6

**Taulukko 9.** Koereaktoreiden purkamisen yhteydessä mitattu vesifaasin pH ja lämpötila.

Analyysi	BLK	FEN	EO-F	EKO-F	EKO
pH Anodilla	6,95	7,08	6,10	6,98	6,98
pH Katodilla	7,00	7,05	9,40	5,65	7,20
Lämpot. (°C)	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60

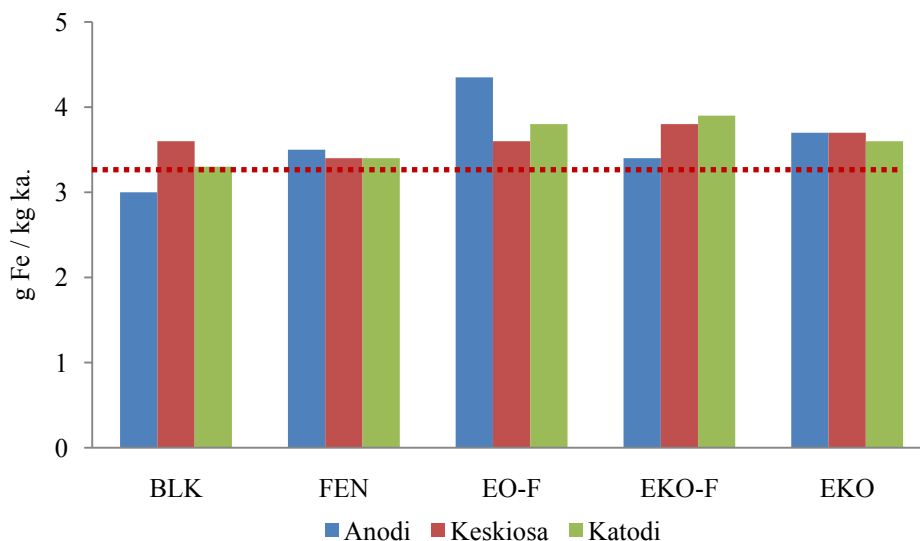


Tarkasteltaessa kooreaktoreissa tapahtuneita ympäristömuutoksia, selkeimmät muutokset tapahtuivat elektrokinetiikan vaikutuksesta pH:n. Pelkällä DC virralla ja vetyperoksidilla käsitelty reaktori EO-F osoitti selkeitä muutoksia reaktorin happamuus tasapainossa, vertailtaessa anodi-, keski- ja katodivyöhykettä (taulukko 8, kuva 20). Teorian mukaisesti pH laski anodilla elektrokemiallisesti syntyneiden vety ionien johdosta ja nousi katodilla hydroksyyli-ionien kertymän johdosta. Tulokset viittasivat myös vetyionien helpompaan siirtymään reaktorin matriisissa, pH:n ollessa keskiarvon alle myös reaktorin keskiosassa. Sama ilmiö näkyi myös reaktorien vesifaasissa (taulukko 9) josta mitatut pH arvot kokeen lopussa osoittivat katodivyöhykkeen nesteen olevan jopa kosteaa maamatriisia happamampaa. Muut kooreaktorit eivät osoittaneet merkittäviä muutoksia pH:ssa reaktorien horisontaalisissa vyöhykkeissä, eivätkä vesifaasissa.



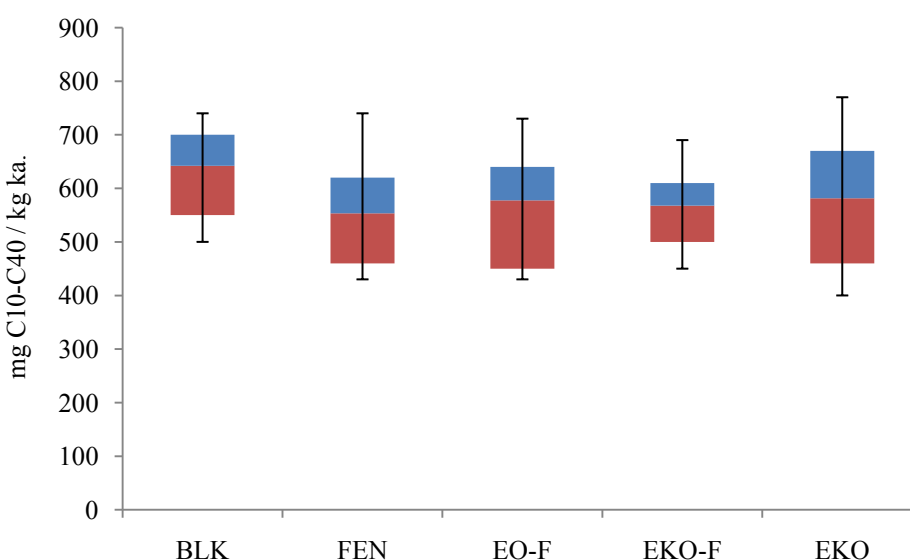
**Kuva 20.** Kooreaktoreiden lopetusnäytteiden pH maamatriisissa jaettuna horisontaalisesti vyöhykkeittäin; anodi-, keski- ja katodi-osioon (n=1).

Kooreaktoreihin ei lisätty keinotekoista rautaa, vaan oletettiin kirjallisuuden pohjalta luontaisen raudan (8600 mg/kg) (U.S: EPA, 2005) riittävän käynnistämään vetyperoksidin hajoamisen radikaaleiksi. Reaktoreiden metallipitoisuuden muutoksista selkeinten voidaan havainnoida elektrokinetiikan käytön vaikutus reaktoreiden liukoiseen metallipitoisuuteen (taulukko 7). Kuvassa 21 on esitetty malliesimerkkinä raudan pitoisuus vertailtaessa anodi-, keski- ja katodivyöhykettä kaikissa kooreaktoreissa. Kuvaaja osoittaa saman ilmiön joka oli nähtävissä kaikkien metallien osalta. Metallien pitoisuudet reaktorien eri osissa eivät merkittävästi vaihdelleet, mutta reaktorien kokonaispitoisuudet olivat merkittävästi korkeammat reaktoreissa joissa käytettiin elektrokinetiikkaa, joko pelkkää DC tai DC/AC virtaa.



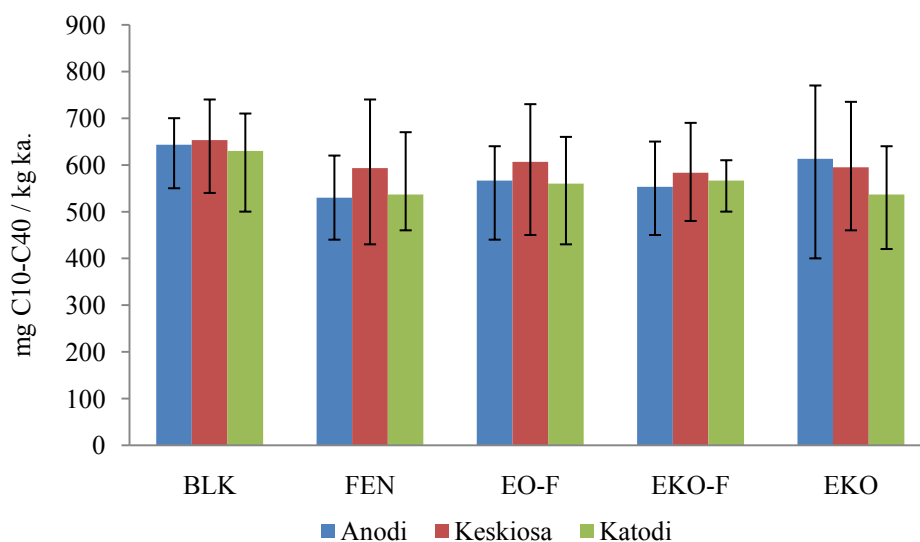
**Kuva 21.** Kooreaktoreiden lopetusnäytteiden rautapitoisuudet (Fe) maamatriisissa jaettuna vertikaalisesti vyöhykkeittäin; anodi-, keski- ja katodi-osioon (n=1). Punainen katkoviiva osoittaa referenssi-näytteen pitoisuuksien keskiarvoa.

Kooreaktoreiden reaktorikohtaiset mineraaliöljyjen (C10-C40) pitoisuudet, koostuen osanäytteiden pitoisuuksista, tilastollisten tunnuslukujensa kanssa on esitetty tiivistettynä kuvassa 22. Nollanäytteen keskiarvopitoisuus kokeen lopussa (n=9) oli 642 mg/kg, joka oli aloitushetken (t=0) näytteiden keskiarvopitoisuutta (n=2) 505 mg/kg yli 27 % korkeampi. Koska pitoisuudet olivat niin pieniä kaikissa näytteissä alun alkaen, on muutoksien havainnointi reaktoreiden välillä yksiselitteisesti hankalaa.

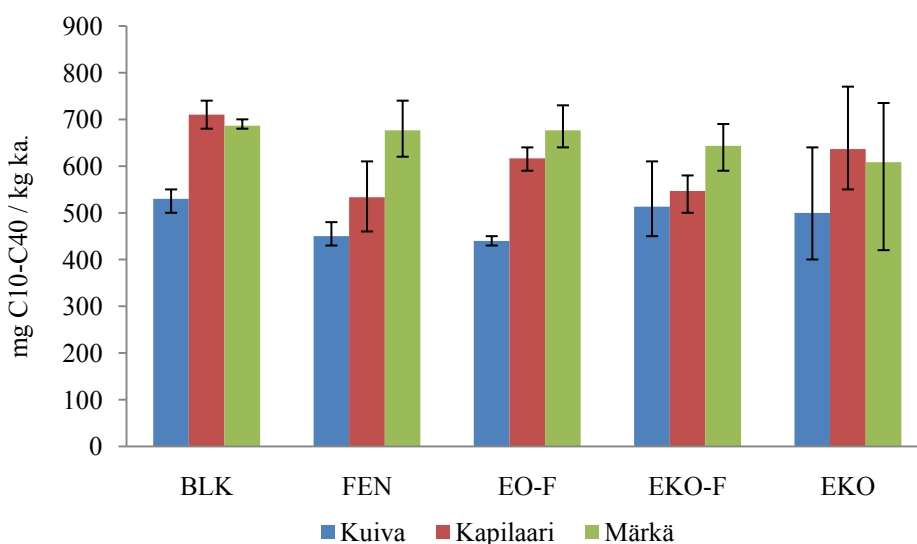


**Kuva 22.** Kooreaktoreiden öljyhiilivetypitoisuudet (summa C10-C40) kokeen lopussa. Tilastolliset minimi ja maksimi (viikset), 25 % ylä- ja alakvartiili (palkit) ja keskiarvo (raja) laskettu kaikista osanäytteistä (n=9).

Mineraaliöljypitoisuuksia tutkittiin myös vyöhykkeittäin, sekä vertikaalisesti että horisontaalisesti. Tavoitteena oli kuvata paitsi horisontaalisia anodi-, keski- ja katodivyöhykkeitä, myös vertikaalisia kuivia-, kapillaarisia- ja märkiä vyöhykettä. Vyöhykkeittäin tulkitut lopetusnäytteiden mineraaliöljypitoisuudet laskettiin osanäytteiden keskiarvoina (n=3) ja on esitetty minimi sekä maksimiarvojensa kanssa kuvissa 23 ja 24.



**Kuva 23.** Kooreaktoreiden lopetusnäytteiden öljyhiilivetypitoisuudet maamatriisissa jaettuna horisontaalisesti vyöhykkeittäin; anodi-, keski- ja katodi-vyöhykkeeseen. Tilastolliset minimi ja maksimiarvot (viikset) ja keskiarvot (pylväät) laskettu osanäytteistä (n=3).



**Kuva 24.** Kooreaktoreiden lopetusnäytteiden öljyhiilivetypitoisuudet maamatriisissa jaettuna vertikaalisesti vyöhykkeittäin; kuivaan, kapilaariseen ja märkään. Tilastolliset minimi ja maksimiarvot (viikset) ja keskiarvot (pylväät) laskettu osanäytteistä (n=3).

Myös vyöhykkeisistä mineraaliöljypitoisuuksista voidaan tulkita, että millään käsittelymenetelmällä ei ollut merkittävää vaikutusta pitoisuuksien vähenemiseen koereaktoreiden eri vyöhykkeissä. Selvä vähenemä reaktoreissa oli tapahtunut jokaisessa koejärjestelyssä, jopa nollanäytteessä, tutkittaessa pitoisuuksia vertikaalisesti vyöhykkeittäin. Kaikista reaktoreista oli mineraaliöljyä haihtunut tai muutoin poistunut eniten kuivasta pintavyöhykkeestä ja toiseksi eniten kapillaarivyöhykkeestä reaktoreissa joissa kemiallinen hapetus oli osa koejärjestelyä. Horisontaalisissa vyöhykkeissä reaktorit eivät osoittaneet mitään merkittävää muutosta, lukuun ottamatta noin 100 mg/kg pienempiä keskipitoisuuksia verrattuna nollanäytteeseen.

Yksikään koejärjestely ei tuonut selkeää kunnostustulosta verrattuna nollanäytteeseen. Kaikkien koejärjestelyiden osalta kokeen lopuksi reaktoreiden keskipitoisuudet olivat noin 100 mg/kg vähemmän kuin nollanäytteessä, vastaten kuitenkin prosentuaalisesti noin 15 % eroa. Tulkittaessa koejärjestelyiden välistä lopetusnäytteiden pitoisuuksien hajontaa ylä- ja alakvartaaleilla (kuva 22) voidaan nähdä että tasaisimpaan tulokseen päästiin pelkällä kemiallisella hapetuksella, sekä yhdistelemällä kemiallista ja sähkökemiallista hapetusta (FEN ja EKO-F). Käyttämällä pelkkää sähkökemiallista hapetusta (EKO) oli kaikissa mineraaliöljypitoisuuksissa havaittavissa suurempaa hajontaa ja liukoisten metallien pitoisuuksissa selkeää nousua.

Merkittävin ero kokeen tulosten ja suunnitelman välillä oli käytetyn maa-aineksen lähtöpitoisuudessa. Kokeen oletuksena oli, että käytetyn maa-aineksen mineraaliöljypitoisuus saadaan konsentroitua 2000 mg/kg, jolloin koereaktoreiden mineraaliöljymäärä olisi vastannut 30 g/reaktori ja hapettimen syötön suhde haitta-aineeseen olisi ollut 1 g vetyperoksidia per 6 g mineraaliöljyä (1:6). Toteutunut koereaktoreiden mineraaliöljyjen (C10-C40) keskipitoisuus (BLK) oli vain 642 mg/kg vastaten mineraaliöljymäärää 9,6 g/reaktori ja syöttösuhdetta 6,1 g hapetinta per 9,6 g mineraaliöljyä (1:1,6). Vertailtaessa nollanäytettä kemiallisen hapetuksen aiheuttaman reduktion kanssa voidaan laskea 6,1 g hapetinta poistaneen 1,3 g mineraaliöljyä, tuottaen efektiiviseksi tehokkuudeksi 4,7:1 ( $H_2O_2$ : mineraaliöljy).

## 4.2. Pilot-mittakaavan kenttäkokeet

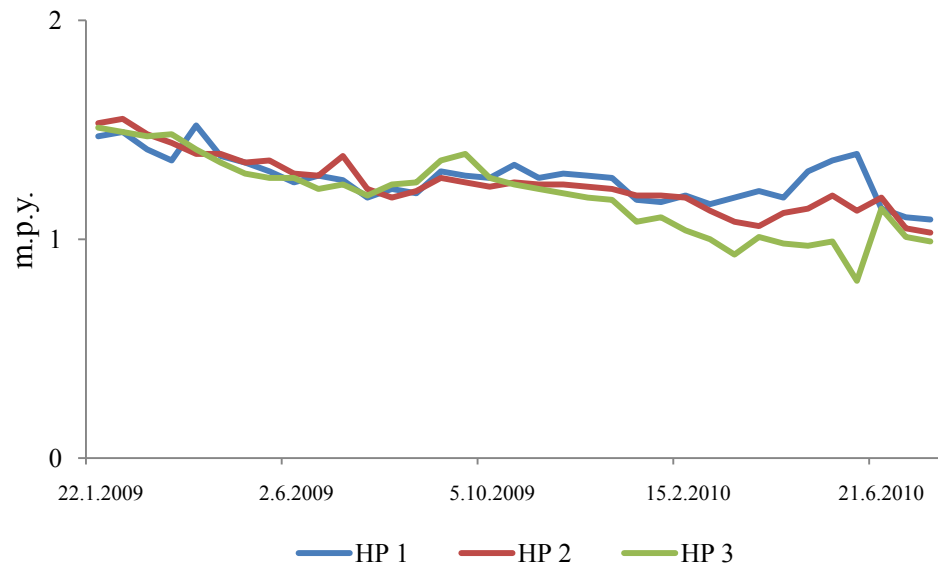
Tutkimusalueella PPK otettiin useasti ennen varsinaisen kenttäkokeen aloitusta maaperä ja pohjavesinäytteitä taustapitoisuuksien selvittämiseksi. Alueelta oli useiden toimijoiden maaperätutkimuksissa havaittu vuosina 2006 - 2008 mineraaliöljypitoisuuksia (C10-C40), jopa 21 500 mg/kg (liite 9). Myös alueen pohjavettä seurattiin kokeen ajan mineraaliöljyjen ja PAH pitoisuuksien varalta, joita ei koeaikana pohjavedessä havaittu (liite 9). Pohjaveden metallipitoisuuksia seurattiin kokeen aluksi ja lopuksi (taulukko 10). Pohjaveden metallianalyysit osoittivat että pohjavedessä esiintyy liukoisen rautaioneja, jotka viittaavat maaperän Fenton reaktioille riittäviin luontaisiin rautapitoisuuksiin. Myös kokeen lopuksi havaitut kaikissa tutkimuspisteissä kohonneet ferrirautapitoisuudet viittaavat mahdollisiin Fenton reaktion lopputuotteisiin.

Kokeen aikana alueen pohjaveden pinta pysytteli tutkimusalueella PPK noin 1,3 m.p.y. (3-4 m.p.a.) (kuva 25 ja 26). Pohjaveden lämpötila oli keskimäärin 8 °C, pH 7, sähkönjohtavuus 550 uS/cm, redox 90 mV (muutama negatiivinen arvo) ja happi pääosin 0 mg/L, nousten kohti kokeen loppua (taulukot 11 - 16). Kokeen aikana pohjavedestä analysoitiin myös vetyperoksidia, jota kuitenkin havaittiin vain kokeen alussa pumppukaivossa. Havainnon jälkeen injektointi keskeytettiin ja syöttömäärää pienennettiin. Pohjaveden hapettomuus viittaa siihen, ettei vetyperoksidia ole päässyt pohjaveteen. Negatiiviset redox arvot kertovat pohjavedessä vallinneen ajoittain pelkistävien olosuhteiden. Tämä voi johtua vetyperoksidireaktioiden aiheuttaman jäännöshapen käynnistämästä biotoiminnasta, jonka kuluttua loppuun ympäristö on ajautunut pelkistäväksi ennen mikrobitoiminnan päättymistä.

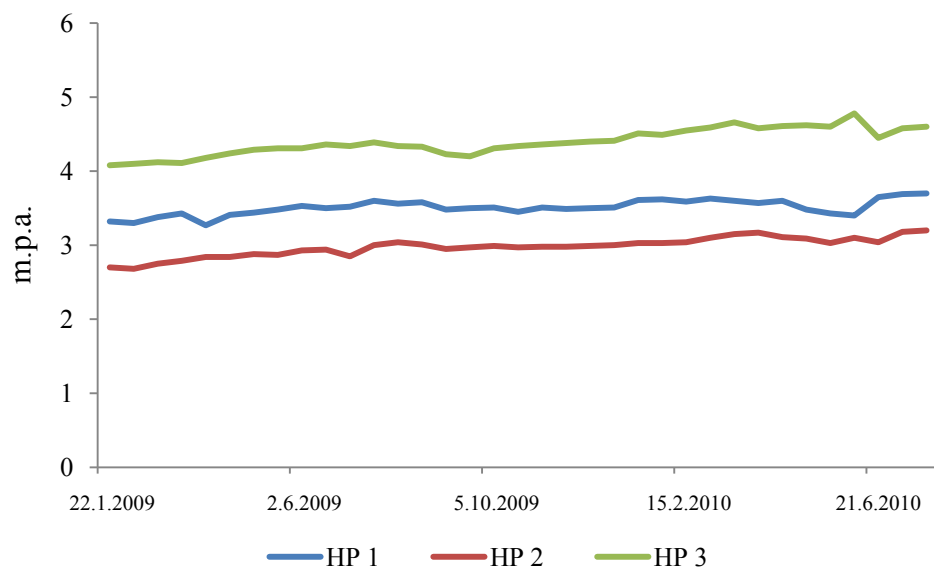
**Taulukko 10.** Pohjaveden metallipitoisuudet kokeen alussa ja lopussa.

Näytetiedot		KAIVO		HP1		HP2		HP3	
Metalli	Yksikkö	3.3.09	3.9.10	3.3.09	3.9.10	3.3.09	3.9.10	3.3.09	3.9.10
Arseeni, As	µg/L	n.d.	n.d.	8,9	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kadmium, Cd	µg/L	n.d.	n.d.	0,88	0,54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kromi, Cr	µg/L	n.d.	n.d.	9,4	9,6	n.d.	7,2	n.d.	7,6
Kupari, Cu	µg/L	5,8	37	64	38	n.d.	30	12	39
Rauta, Fe	mg/L	0,69	2,1	27	42	0,17	10	1,2	7,8
Rauta, Fe <sup>2+</sup>	mg/L	n.d.	0,059	0,093	0,3	0,063	0,11	n.d.	n.d.
Rauta, Fe <sup>3+</sup>	mg/L	0,66	2,1	27	40	0,11	10	1,2	8
Elohopea, Hg	µg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nikkeli, Ni	µg/L	9,3	43	40	21	17	16	9,3	16
Lyijy, Pb	µg/L	n.d.	n.d.	25	23	n.d.	14	n.d.	36
Sinkki, Zn	µg/L	n.d.	30	1300	420	470	1200	44	190

n.d. = none detected, ei havaittuja pitoisuuksia



**Kuva 25.** Pohjaveden pinnankorkeuden absoluuttinen vaihtelu tutkimusalueen PPK ympäristössä suhteessa merenpintaan



**Kuva 26.** Pohjaveden pinnankorkeuden suhteellinen vaihtelu tutkimusalueen PPK ympäristössä suhteessa maanpintaan

**Taulukko 11.** Pohjaveden pH

Pvm.	Kaivo	HP 1	HP 2	HP 3
22.1.09	6,8	6,2	6,5	6,2
17.2.09	7,3	7,1	7,1	7,3
3.3.09	6,8	7,0	6,9	7,1
19.5.09	6,9	6,8	7,0	6,9
23.7.09	7,2	7	7	6,9
8.9.09	6,9	6,9	6,8	7
12.11.09	7,0	6,9	7,0	7,1
7.1.10	6,7	7,1	7,1	7,0
10.3.10	7,1	6,9	6,9	7,1
31.5.10	6,3	6,3	6,2	6,1
21.7.10	6,4	6,2	6,3	6,2
2.9.10	6,6	6,3	6,4	6,1

**Taulukko 12.** Pohjaveden lämpötila (\*C)

Pvm.	Kaivo	HP 1	HP 2	HP 3
22.1.09	10,5	7,4	9,5	7,4
17.2.09	5,4	6,2	6,8	5,8
3.3.09	9,7	8,3	7,8	8,6
19.5.09	9,9	7,8	7,4	7,1
23.7.09	11,2	10,2	9,9	10,3
8.9.09	8,8	8,9	9,1	9
12.11.09	8,4	8,5	8,6	8,6
7.1.10	7,6	7,7	7,4	7,6
10.3.10	7,4	7,7	7,3	7,9
31.5.10	7,0	7,0	7,2	6,9
21.7.10	12,1	7,8	7,7	7,7
2.9.10	12	7,9	7,4	7,1

**Taulukko 13.** Pohjaveden sähkönjohtavuus (µS/cm)

Pvm.	Kaivo	HP 1	HP 2	HP 3
22.1.09	717	430	122	1139
17.2.09	755	526	632	722
3.3.09	704	417	580	798
19.5.09	348	405	336	1087
23.7.09	743	480	240	890
8.9.09	622	480	230	790
12.11.09	619,0	461	268	730
7.1.10	511,0	490	310	770
10.3.10	580,0	498	210	740
31.5.10	362,0	400	1540	228
21.7.10	432,0	522	330	788
2.9.10	623	510	400	654

**Taulukko 14.** Pohjaveden redox (mV)

Pvm.	Kaivo	HP 1	HP 2	HP 3
22.1.09	93,7	179,0	145,0	26,2
17.2.09	132,0	78,0	103,0	66,0
3.3.09	152,0	248,0	120,0	62,0
19.5.09	-4,0	88,0	62,0	112,0
23.7.09	5	34	72	68
8.9.09	44	60	110	60
12.11.09	28,0	68	121	74
7.1.10	30,0	40	60	79
10.3.10	40,0	89	66	70
31.5.10	38,0	45	88	60
21.7.10	53,0	99	128	94
2.9.10	36	100	140	120

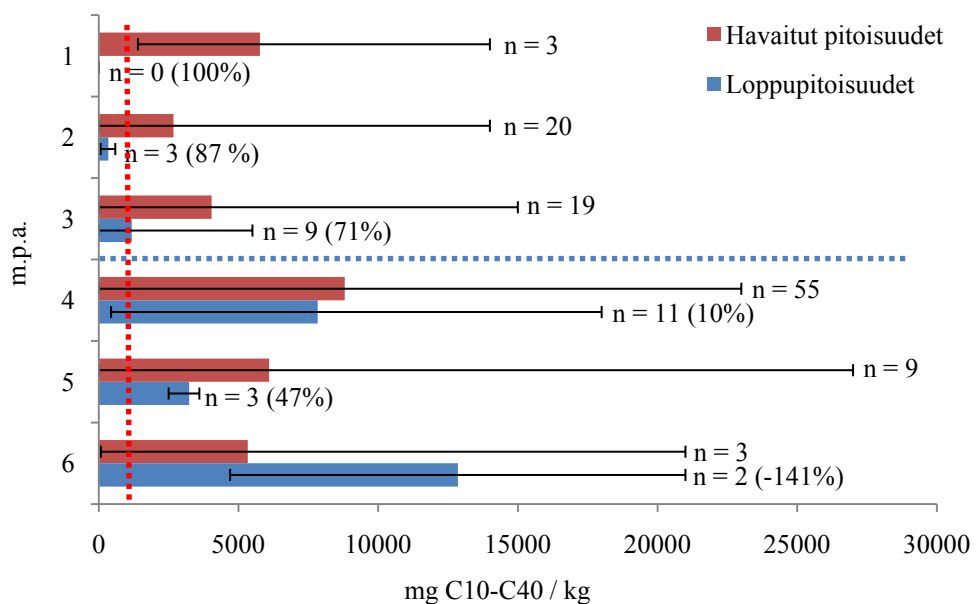
**Taulukko 15.** Pohjaveden O<sub>2</sub> (mg/l)

Pvm.	Kaivo	HP 1	HP 2	HP 3
22.1.09				
17.2.09				
3.3.09				
19.5.09				3,5
23.7.09				
8.9.09				
12.11.09				
7.1.10				
10.3.10				
31.5.10	5,7	4,1	5,5	6
21.7.10	2,0	2,4	5,4	3,3
2.9.10	2,6	2,6	5,1	2,7

**Taulukko 16.** Pohjaveden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/l)

Pvm.	Kaivo	HP 1	HP 2	HP 3
22.1.09				
17.2.09	10-20			
3.3.09				
19.5.09				
23.7.09				
8.9.09				
12.11.09				
7.1.10				
10.3.10				
31.5.10				
21.7.10				
2.9.10				

Tutkimusalueelta vuosina 2006 – 2008 kerättyjen aiempien maaperänäytteiden tiedot yhdistettiin pilot-mittakaavan kenttäkokeen aikana otettuihin seuranta-näytepitoisuuksiin käyttämällä läheisyysperiaatetta. Tarkat näytepisteittäiset analyysitulokset vuosilta 2006 – 2010 on esitetty liitteessä 9 ja tulosten tilastollinen yhdistelmä kuvassa 27. Koealueella tapahtuneet pitoisuuden muutokset ja jäännöspitoisuudet eri syvyyksiltä kokeen lopussa näytepisteittäin on esitetty kuvassa 28. Kokeen aikana tapahtunut 100 % reduktio haitta-ainepitoisuuksissa syvyydellä 1 m.p.a. johtui asennustöiden yhteydessä täysin poistetusta mineraaliöljyillä ja PAH - yhdisteillä pilaantuneesta maakerroksesta. Muilla syvyyksillä havaitut reduktiot johtuvat alueella toteutetuista kunnostustoimenpiteistä.



**Kuva 27.** Koealueelta 2006 – 2010 kerättyjen maaperänäytteiden pitoisuustiedot syvyysprofiilissa. Punainen palkki kuvaa kaikkia ennen 3.9.2010 havaittujen pitoisuuksien keskiarvoja ja sininen palkki kokeen 3.9.2010 mitattuja loppupitoisuuksien keskiarvoja, sekä viikset minimi ja maksimiarvoja. Viikset perässä esitetään näytemäärä, sekä havaittujen ja loppupitoisuuksien prosentuaalinen ero. Punainen pystysuuntainen katkoviiva kuvaa kokeelle asetettua tavoitepitoisuutta 1000 mg C10-C40/kg ja sininen vaakaviiva pohjavesivyöhykkeen rajaa. kokonaisnäytemäärä: n = 140.

Maaperään sitoutunutta mineraaliöljymäärää arvioitaessa pilaantuma-arvio tarkentui kokeen alun arvioidusta (Koetoimintasuunnitelma, 2008) mineraaliöljymäärästä (C10-C40) 29 tn (tuhatta kiloa) lähemmäs tilastollisten keskiarvopitoisuuksien avulla samalle syvyydelle 0-4 m.p.a. arvioitua 38 tn mineraaliöljymäärää. Ero oletettujen ja myöhemmin mitattujen mineraaliöljypitoisuuksien välillä oli useissa näytepisteissä satoja prosentteja, vaikuttaen merkittävästi kokeen massatasetta koskeviin oletuksiin. Kokeen aikana mineraaliöljypitoisuuksia havaittiin myös syvemmältä, ainakin 6 m.p.a.



Pilot-mittakaavan kunnostuksen tehokkuus kokeen tavoitesyvyydessä, pohjavesipinnan yläpuolisissa maakerroksissa 0-3 m.p.a., oli jopa 88 %. Arvioinnissa käytettiin mineraaliöljymääränä (C10-C40) pitoisuuksien keskiarvoilla laskettuja massamääriä vastaavalla syvyydellä, niin kokeen alussa (22,5 tn) kuin lopussa (2,7 tn). Pohjavesipinnan alapuolella kokeen kunnostusteho oli heikompi.

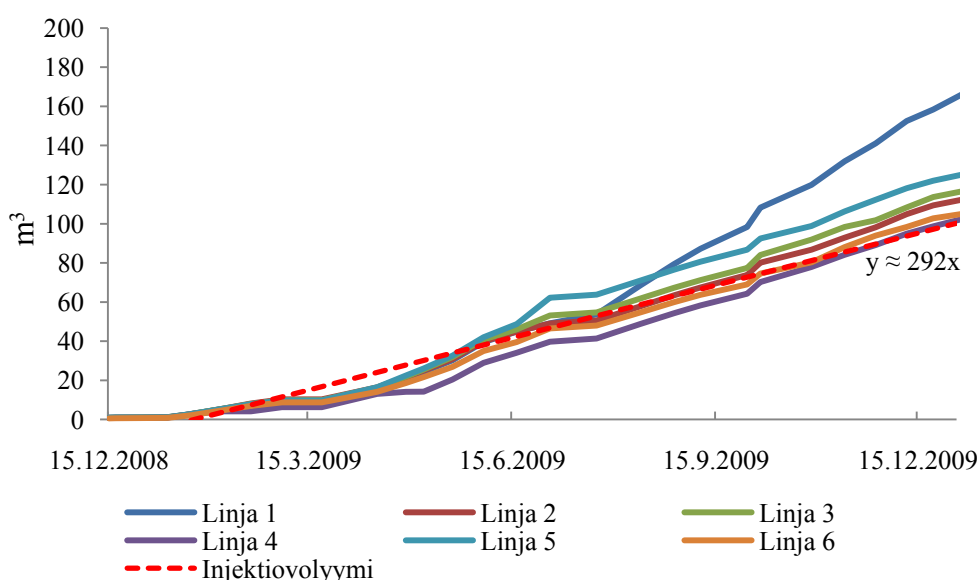
Kunnostustehoa arvioitaessa tarkemmin tulee maaperä jakaa kerroksittain syvyyssuunnassa eri menetelmien toimivuuden tarkemman arvioinnin mahdollistamiseksi. Pintamaan kunnostuksen puhdistusteho oli kokonaisuudessaan syvyydellä 0-1 m.p.a. massanvaihdosta johtuen 100 %. Massanvaihto toteutettiin pilot-järjestelmän asennustöiden yhteydessä, jolloin alueelta poistettiin yhteensä yli 658 tn pilaantunutta maata, josta 515 tn kuljetettiin ongelmajätteenä käsiteltäväksi ja 143 tn kaatopaikka sijoitettiin. Varsinainen in-situ menetelmän kunnostusteho (massanvaihto pois lukien) sijoittui kokeessa syvyydelle 1-3 m.p.a. jossa laskennallinen kunnostusteho oli 78 % mineraaliöljymäärillä 12 tn kokeen alussa ja jäännösmäärällä 2,7 tn kokeen lopussa. Pilot kunnostuksen tavoitteiden ulkopuolella olleessa pohjavesivyöhykkeessä ei tapahtunut kokeen aikana merkittäviä muutoksia. Kunnostusteho pohjaveden alaisissa maakerroksissa 3-5 m.p.a. oli vain 25 % mineraaliöljymäärillä 26,7 tn ja 19,9 tn vastaavasti.

Tarkasteltaessa haitta-ainemäärän kehitystä pilot-kokeiden tavoitesyvyydessä 0-3 m.p.a., nähdään mineraaliöljyjen (C10-C40) vähentyneen laskennallisesti kunnostuksen seurauksena 19,8 tn, vastaten kokonaisreduktiota 88 %. Vertailtaessa tätä kunnostuksen aikaiseen haitta-ainemäärän kehitykseen laajennetussa tutkimussyvyydessä 0-5 m.p.a., nähdään mineraaliöljyjen vähentyneen 26,5 tn, vastaten kokonaisreduktiota 54 %. Tulokset osoittavat että jopa 75 % mineraaliöljyjen kokonaisreduktiosta tapahtui kunnostuksen tavoitesyvyydessä 0-3 m.p.a. ja tästä 47 % in-situ menetelmien tavoitesyvyydessä 1-3 m.p.a.



**Kuva 28.** Mineraaliöljypitoisuuden (C10-C40) kehitys ja alkupitoisuudet koalueilla PPK/p1 ja PPK/p2. Mineraaliöljypitoisuus (C10-C40) on esitetty eri syvyyksiltä eri väreillä ja jatkuvaan seurantaan valitun syvyysprofiilin pitoisuuksien kehitys sinisellä katkoviivalla. Päivämääräakseli ei ole kaikissa kuvissa sama johtuen aineistojen laajuudesta.

Kenttämittakaavan kokeiden aikana maaperään syötettiin alueelle PPK yhteensä 22,8 m<sup>3</sup> 60 massa-% vetyperoksidiliuosta (Solway Oy, Suomi), vastaten 100 % vetyperoksidiksi muutettuna massana 17,1 tonnia (503 kM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Kenttäkoejakson aikana maaperään injektointiin automaattisella järjestelmällä yhteensä 933 m<sup>3</sup> hapetinliuosta, jonka keskimääräinen vetyperoksidipitoisuus injektioinneissa oli laskennallisesti 1,8 massa-% (0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Suurin osa injektioinneista ajoittui ajanjaksolle huhtikuu 2009 – huhtikuu 2010, koejakson keskimääräisen hapetinliuoksen injektointivolyymin ollessa 292 L/vrk/linja, vastaten koko koalueen osalta 1752 L/vrk. Hapetinliuoksen injektointimäärät linjoittain koeaikana on esitetty kuvassa 29. Automatisoidun injektoinnin lisäksi maaperään injektointiin manuaalisesti hapetinliuosta käsisyöttöpisteisiin KS1-KS5. Manuaali-injektointien määrää ei kirjattu erikseen suhteellisesta pienestä määrästä johtuen.



**Kuva 29.** Pilot järjestelmän kumulatiivinen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hapetinliuoksen (keskimäärin c=2 vol-%) syöttö linjoittain. Keskimääräinen injektointivolyymi ( $y \approx 292x$ ) ( $y$ =litraa,  $x$ =vuorokautta) laskettu tarkoista taulukoiduista tuloksista.

Linjan 1 korkeampi injektointimäärä suhteessa linjoihin 2-6 on todellinen, johtuen vetyperoksidin vaatimasta injektointijärjestelmän paineenalennuksesta. Järjestelmän ylimääräisen paineellisen hapetinliuoksen purku toteutettiin linjaan 1, johtuen sen sijainnista voimakkaasti pilaantuneen alueen yläpuolella.

Lopullisella syötetyllä vetyperoksidimäärällä 17,1 tn (100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) syöttösuhteeksi muodostui suhteessa laajennetulta tutkimussyvytydeltä 0-5 m.p.a. poistettuun haitta-ainemäärään 1:1,5 ja suhteessa in-situ menetelmien tavoitesyvytydeltä 1-3 m.p.a. poistettuun haitta-ainemäärään 1,8:1. Koska koko kunnostuksen aikana ei havaittu pohjavedessä merkittäviä määriä vetyperoksidia, on hyvin todennäköistä että pohjavesivyöhykkeen kunnostuminen on seurausta muista kuin Fenton kaltaisista reaktioista.

## 5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Modernit in situ kunnostusmenetelmät tarjoavat monipuolisesti mahdollisuuksia pilaantuneen ympäristön kunnostamiseen. Kunnostusmenetelmien valinnalla voidaan vaikuttaa merkittävästi kunnostuksen aikaiseen eko- ja kustannustehokkuuteen. In situ toteutettavat kemialliset ja elektrokineettiset kunnostusmenetelmät ovat maailmalla laajalti tutkittuja laboratoriomittakaavassa. Kemiallisia kunnostusmenetelmiä on sovellettu onnistuneesti myös pilot- ja kenttämittakaavassa. Menetelmien toimivuuteen vaikuttavat prosessitekniisten toteutusten lisäksi reaktiokinetiikka kunnostettavan haitta-aineen ja ympäristön osalta. Laboratoriomallinnuksilla voidaankin useasti saavuttaa merkittävää esitietoa reaktiokinetiikasta hankkeen kenttämittakaavan suunnitteluun ja mitoitukseen.

Tutkimuksen laboratoriomittakaavan mallinnuskokeissa havaittiin valituista koejärjestelyistä kemiallisen- ja sähkökemiallisen hapetuksen vaikuttavan merkittävimmin matriisissa tutkittuun mineraaliöljyjen reduktioon. Elektrokineettiset prosessit vaikuttivat reaktoreissa myös selvästi, ilmentyen pH:n ja metallipitoisuuksien muutoksina. Elektrokineettiset reaktiot eivät kuitenkaan vaikuttaneet koereaktoreiden mineraaliöljypitoisuuksiin tai jakautumiseen matriisissa. Kaikkien mallinnuskokeiden tuloksina saavutettiin reaktoreittain keskimäärin 15 % reduktio mineraaliöljypitoisuuksissa. Pitoisuudet vähenivät merkittävimmin pinnan kuivissa maakerroksissa ja kapillaarisissa maakerroksissa. Täysin kosteassa pohjavesivyöhykkeen maakerroksessa reduktio ei ollut merkittävää. Kemiallisella hapetuksella saavutettiin mineraaliöljyjen jäännöspitoisuuksissa reaktoreissa vähiten tilastollista hajontaa osanäytteiden kesken. Sähkökemiallisella hapetuksella mineraaliöljyjen jäännöspitoisuuksien hajonta oli vastaavasti suurinta. Kemiallinen hapetus ei myöskään vaikuttanut merkittävästi matriisin maa- ja vesikomponentin fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin. Sähkökemiallinen hapetus vaikutti matriisin maa-aineksen analysoituihin metallipitoisuuksiin lisäävästi.

Kokeessa käytetyn 0,05 M vetyperoksidiliuoksen oli todettu aiemmissa tutkimuksissa tuottavan yli 70 % mineraaliöljypitoisuuden reduktion samalla maa-aineksella Erlenmeyer mittakaavassa (Reich, 2008). Merkittävän eron aloitusparametreissa Reich (2008) laboratoriotutkimuksen kanssa aiheutti pienempi mineraaliöljyjen (C10-C41) lähtöpitoisuus 642 mg/kg, versus 1720 mg/kg. Pienemmät jäännöspitoisuudet ovat tyypillisesti ikääntyneitä ja voimakkaasti pidättyneitä, jolloin niiden käsittely on vaikeampaa. Alhaisista lähtöpitoisuuksista johtuen lopulliseksi kemiallisen hapetuksen efektiiviseksi hapetintarpeeksi laboratoriomittakaavan mallinnuksissa laskettiin 4,7:1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :mineraaliöljy), eroten merkittävästi Reich (2008) tutkimasta 1:10 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :mineraaliöljy).

Pilot-mittakaavan kenttäkokeissa sovellettiin kemiallista ja sähkökemiallista hapetusta. Menetelmät valittiin laboratoriomallinnuksessa reaktoreissa havaittujen mineraaliöljyjen reduktion ja ympäristön muuttumattomuuden perusteella. Tutkimuskohteen PPK ympäristö ja geohydrologiset ominaisuudet oli alustavasti tutkittu vuosina 2006 – 2008, mutta kokeen aikana tietoja kartutettiin maaperätutkimuksin ympäristönäytteenotolla. Kenttäkokeiden aikana tutkimusalueen mineraaliöljypitoisuudet osoittautuivat aiemmista tutkimuksista poiketen odotettua korkeammiksi ja levinneisyys laajemmaksi. Aiempien tutkimusten ja kenttäkokeiden ympäristönäytteenoton perusteella pilaantumaa ei pystytty tutkimuksen aikana rajaamaan luotettavasti, johtuen tutkimusten rajautumisesta yhdelle tontille.

Kenttäkokeiden aikana alueen alustava pilaantuma-arvio tarkentui mineraaliöljymäärästä (C10-C41) 29 tn syvyysprofiilissa 0-3 m.p.a. saman alueen sisällä syvyysprofiilissa 0-5 m.p.a. arvioon 49 tn. Pilot-mittakaavan kenttäkokeiden kunnostustehokkuus koetoiminnan tavoitesyvyydellä 0-3 m.p.a. mineraaliöljyjen osalta oli 88 %, josta pääosa oli seurausta in situ kunnostusmenetelmistä. Pintamaan massanvaihto (660 tn) poisti alueelta osan mineraaliöljyistä, mutta pääosin ongelmajätteenä poistettiin (179 tn) oletettavasti kreosoottitervastasta peräisin olevia polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä. Laajennetulla tutkimussyvyydellä 0-5 m.p.a. kunnostustehokkuus oli 53 %, osoittaen että 75 % mineraaliöljyjen kokonaisreduktiosta tapahtui kunnostuksen tavoitesyvyydellä 0-3 m.p.a. ja 25 % syvyydellä 4-5 m.p.a. Pilot-mittakaavan kenttäkokeiden aikana myös ympäristön veden tilaa seurattiin jatkuvilla kenttämittauksilla, sekä laboratorioanalysein. Alueen pohjavedessä ei ympäristön näytepisteissä kokeen aikana tai jälkeen havaittu muutoksia mineraaliöljypitoisuuksissa. Kunnostuksen päätteeksi otetuissa vesinäytteissä osa metallipitoisuuksista oli kohonnut suhteessa lähtöpitoisuuksiin.

Pilaantuma-arvion tarkentumisesta johtuva mineraaliöljyjen massamäärän nousu vaikutti suunniteltuun vetyperoksidin syöttösuhteeseen. Kenttäkokeen aikana syötetyllä vetyperoksidimäärällä (100 %  $H_2O_2$ ) 17,1 tn syöttösuhteeksi muodostui 1,8:1 ( $H_2O_2$ :mineraaliöljy) suhteessa poistettuun haitta-ainemäärään in situ menetelmien toimintasyvyydellä 1-3 m.p.a. Suhde oli 60 % pienempi kuin laboratoriomallinnuksissa havaittu efektiivinen hapetintarve. Sähkökemiallinen hapetus kulutti kenttäkokeiden aikana 193 kWh sähköä, vastaten suhteessa poistettuun mineraaliöljymäärään sähkönkulutusta 11 Wh/kg. Alueella PPK/p1 kemiallisen hapetuksen ja sähkökemian erillisiä vaikutuksia mineraaliöljyjen reduktioon ei kenttämittakaavassa kyetty arvioimaan luotettavasti. Alueella PPK/p2 itsenäisesti sovellettu kemiallinen hapetus osoitti kuitenkin menetelmän toimivuuden mineraaliöljyjen reduktiossa. Maaperänäytteiden mineraaliöljyjen (C10-C41) jäännöspitoisuudet pilot alueiden PPK/p1 ja PPK/p2 tavoitesyvyydellä 0-3 m.p.a. olivat alle 1000 mg/kg. Jäännöspitoisuuksien keskiarvot syvyydellä 3-6 m.p.a. olivat vastaavasti 2717 mg/kg ja 7476 mg/kg.

Tässä tutkimuksessa laboratoriomittakaavan Erlenmeyer kokeet tai reaktorimallinnus eivät tuottaneet merkittävää esitietoa pilot-mittakaavan kenttäkokeita varten. Laboratoriokokeiden pääasiallisena ongelmana oli maanäytteen epähomogeeninen mineraaliöljyvetypitoisuus, joka oli huomattavasti pienempi kuin keskimäärin koealueella havaittu pitoisuus. Tutkittujen in situ menetelmien kenttämittakaavan prosessiteknisessä operoinnissa oli useita epävarmuustekijöitä joiden tunnistaminen on välttämätöntä onnistuneelle kunnostukselle. Lisäksi maaperän heterogeenisyys ja haitta-aineen jakautuminen aiheuttavat huomattavia eroja kunnostustuloksille matriisin eri osissa. Hapettimen ja haitta-aineen saaminen kontaktiin on kemialliseen hapetukseen perustuvan in situ kunnostuksen merkittävin tekijä. Elektrokineettiset ja –kemialliset reaktiot vaativat matriisilta ja haitta-aineilta spesifisiä ominaisuuksia toimiakseen tarkoituksenmukaisesti.

Laboratoriomallinnuksessa reaktoreiden osanäytteiden mineraaliöljypitoisuuksien hajonta oli korkea ja reduktio alhainen. Tulokset olivat hankalasti tulkittavia ja määritetty efektiivinen hapetintarve ei vastannut kenttäkokeissa toteutunutta efektiivistä syöttösuhdetta. Sähkökemialliset menetelmät eivät osoittaneet laboratoriossa selkeää mineraaliöljypitoisuuksien reduktiota, vain pitoisuuksien hajontaa. Myöskään kenttäkokeissa PPK/p1 alueella sähkökemiallisia kunnostuksen vaikutuksia ei kyetty erottelemaan ja identifioimaan kemiallisesta hapetuksesta. Reaktiot ovat hankalasti eroteltavia johtuen kemiallisen hapetuksen kanssa teoreettisesti samankaltaisista redox reaktiostaan. Elektrokineetiikka ei laboratoriotutkimusten perusteella tehostanut diesel mineraaliöljyjen kunnostusta kuivassa maaperässä. Myöskään sähkökemiallisten reaktioiden vaikutusta diesel mineraaliöljyjen reduktioon kuivassa maaperässä ei saatu varmennettua laboratorio ja pilot-mittakaavan kenttäkokeissa. Kemiallinen hapetus osoittautui tehokkaaksi diesel mineraaliöljyjen kunnostuksessa kuivassa maaperässä sekä laboratoriokokeissa, että pilot-mittakaavan kenttäkokeissa.

Tutkimustyön sisältöä tulisi tulevaisuudessa laajentaa sekä sähkökemian tieteellisten periaatteiden selvittämiseen, että kemiallisen hapettimen ja haitta-aineen kontaktin tehostamiseen. Sähkökemialliset menetelmät vaikuttaa prosessiteknisesti lupaavalta menetelmältä pilaantuneen ympäristön kunnostukseen ja lupaavia esimerkkejä sen toimivuudesta löytyy kirjallisuudesta. Menetelmän teoreettinen ja metodologinen tausta on kuitenkin vain suppeasti koostettu, mikä haittaa laajempien laboratorio-, pilot- ja kenttämittakaavan kokeiden toteutusta. Kemiallinen hapetus on yleisesti tunnettu menetelmä ja hapetusprosessien teoreettinen tausta on laajalti tunnettu. Menetelmän kenttämittakaavan sovelluksiin ei ole kuitenkaan kehitetty tehokkaita menetelmiä hapettimen ja haitta-aineen kontaktiin saattamiseksi. Hapettimen elinikää matriisissa voidaan kasvattaa lisäaineilla, mutta maaperän epähomogeenisuus heikentää hapetuksen vaatimien yhdisteiden tasaista leviämistä. Kemiallisella hapetuksella onkin potentiaalia toimia nopeana ja tehokkaana pilaantuneen ympäristön kunnostusmenetelmänä, jos kemikaalin levittämisen prosessitekniset haasteet saadaan ratkaistua.

## LÄHTEET

Acar, Y. B., Galeb, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E. Puppala, W., Parkere, R. 1995. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 40, pp. 117-137.

Alshawabkeh, A. N. 2001. Basics and applications of electrokinetic remediation. Short course: Federal University of Rio de Janeiro, Brazil. 19.-20. November, 2001. 95 p.

Bissey L.L., Smith J.L., Watts R.J. 2006. Soil organic matter-hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations (modified Fenton's reagent). *Water Research*. 40 (13), pp. 2477-2484.

Burks, B.R. 2002. Demonstration of ElectroChemical Remediation Technologies-Induced Complexation. Topical Report. [WWW] [Viitattu 1.8.2010] Saatavissa: [http://ecp-int.com/download/comparing\\_ecgo\\_vs\\_ekar.pdf](http://ecp-int.com/download/comparing_ecgo_vs_ekar.pdf)

Catherine Sirguy, Paula Tereza de Souza e Silva, Christophe Schwartz, Marie-Odile Simonnot. 2008. Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere*. 72 (2), pp. 282-289

Ciotti C., Baciocchi R., Tuhkanen T. 2009. Influence of the operating conditions on highly oxidative radicals generation in Fenton's systems. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (1), pp. 402-408.

Doering, F., Doering, N., Lovenitti, J.L., Hill, D.G., McIlvride, A.G. 2001. Electrochemical remediation technologies for soil, sediment and groundwater. [WWW] [Viitattu 1.8.2010] Saatavissa: <http://www.containment.fsu.edu/cd/content/pdf/022.pdf>

ECP. 2003. White Paper: ElectroChemical GeoOxidation (ECGO) – A Synthesis [WWW]. [Viitattu 1.8.2010]. Saatavissa: [http://ecp-int.com/download/white\\_paper\\_on\\_ECGO.pdf](http://ecp-int.com/download/white_paper_on_ECGO.pdf)

Gan S., Lau E.V., Ng H.K. 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*. 172 (2-3), pp. 532-549.

Goi, A., Kuluk, N., Trapido, M. 2005. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere*. (63), pp. 1754-1763

Guedes A., Madeira, L.M.P., Boaventura, R.A.R., Costa, C.A.V. 2003. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Resource*. 37, pp. 3061–3069.

Haber, F., Weiss, J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 147 (861), pp. 332-351.

Harbottle M.J., Lear G., Sills G.C., Thompson I.P. 2009. Enhanced biodegradation of pentachlorophenol in unsaturated soil using reversed field electrokinetics. *Journal of Environmental Management*. 90 (5), pp. 1893-1900.

Harbottle, M.J. 2003. *The Use of Electrokinetics to Enhance the Degradation of Organic Contaminants in Soils*. PhD. Thesis. University of Oxford.

Hertta. Suomen Ympäristökeskus. Ympäristötiedon hallintajärjestelmä Hertta. [WWW] [Viitattu 1.6.2010] Saatavissa: Hertta tietopalvelu

Hunt, J. M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. painos. New York. W. H. Freeman. 743 p.

Isosaari, P., Piskonen, R., Ojala, P., Voipio, S., Eilola, K., Lehmus, E., Itävaara, M. 2007. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay. *Journal of Hazardous Materials*. 144, pp. 538-548.

ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council). 2005. *Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater*, 2nd ed. Washington D.C.: ITRC ISCO.

Jaakkonen, 2008. Kaivettujen pilaantuneiden maa-ainesten käsittely Suomessa. Suomen ympäristökeskus. Raportteja . Nro. 36, 48 p.

Kang, N., Hua, I., Suresh, P., Rao, C. 2005. Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soils systems. *Chemosphere*. 63, p. 1685-1698.

Kim J.-H., Han S.-J., Kim S.-S., Yang J.-W. 2006. Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process. *Chemosphere*. 63 (10), pp. 1667-1676.

Kim, J. H., Kim, S. S., Yang, J. W., 2007. Role of stabilizers for treatment of clay soil contaminated with phenanthrene through electrokinetic-Fenton process - Some experimental evidences. *Electrochimica Acta*. 53, pp. 1663-1670

Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W. 2005. Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution. *Engineering Geology*. 77, pp. 191-201.

Lee B.-T., Kim K.-W. 2002. Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media. *Applied Geochemistry*, 17 (8), pp. 1165-1170.



Luo Q., Wang H., Zhang X., Fan X., Qian Y. 2006. In situ bioelectrokinetic remediation of phenol-contaminated soil by use of an electrode matrix and a rotational operation mode. *Chemosphere*. 64 (3), pp. 415-422.

Luo Q., Zhang X., Wang H., Qian Y. 2005. Mobilization of phenol and dichlorophenol in unsaturated soils by non-uniform electrokinetics. *Chemosphere*. 59 (9), pp. 1289-1298.

Martinho E., Almeida F., Senos Matias M.J. 2006. An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements. *Journal of Applied Geophysics*. 60 (1), pp. 27-40.

Miller C.M., Valentine R.L. 1999. Mechanistic studies of surface catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Research*. 33 (12), pp. 2805-2816.

Millioli V.S., Freire D.D.C., Cammarota M.C. 2003. Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill. *Journal of Hazardous Materials*. 103 (1-2), pp. 79-91.

Ministry of Environmental Protection, PRC. 2005. The National Eleventh Five-year Plan for Environmental Protection (2006-2010). [WWW]. [Viitattu 1.6.2010]. Saatavissa: <http://websearch.mep.gov.cn/was40/detail?record=3&channelid=24398&searchword=contaminated+soils>

Namgoo Kang, Inez Hua. 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*. 61 (7), pp. 909-922.

Neyens E., Baeyens J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 98 (1-3), pp. 33-50.

Oonnittan A., Shrestha R.A., Sillanpaa M. 2009. Removal of hexachlorobenzene from soil by electrokinetically enhanced chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2-3), pp. 989-993.

Pazos, M. Rosales, E., Alcantara, T., Gomez, J., Sanroman, M.A. 2010. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 177, (1-3), pp. 1-11.

Petersen, J-E., Larsen, C., Nielsen, M. E. 2000. Afprøvning af ny elektrokemisk metode til oprensning af olieforurenet jord og grundvand. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt Nr. 544

Pomes V., Fernandez A., Houi D. 2002. Effect of applied electrical field and the initial soil concentration on species recovery during application of the electroremediation process. *Process Safety and Environmental Protection*. 80 (5), pp. 256-264.

Porin Vesi. 2000. Karjarannan pohjavesikartoitus. Karjarantaprojekti. [WWW] [Viitattu 1.8.2010] Saatavissa: <http://www.pori.fi/ves/karjaranta/index.html>

Qi, Xu. Chinadialogue. 2007. Facing up to “invisible pollution”. [WWW]. [Viitattu 1.6.2010]. Saatavissa: <http://www.chinadialogue.net/article/show/single/en/724-Facing-up-to-invisible-pollution->

Qiang Z., Chang J.-H., Huang C.-P. 2003. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Research*. 37 (6), pp. 1308-1319.

Rahner D., Ludwig G., Rohrs J. 2002. Electrochemically induced reactions in soils - A new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 1: The microconductor principle. *Electrochimica Acta*. 47 (9), pp. 1395-1403.

Rahner, D., Ludwig, G., Röhrs, J. 2002. Electrochemically induced reactions in soils - a new approach to the in situ remediation of contaminated soils? Part 1: the microconductor principle. *Electrochimica Acta*. 47, pp. 1395-1403

Reich, Olga. 2008. Enhanced remediation of recalcitrant hydrocarbons in aged compost soils. BSc. Thesis. Tampereen Ammattikorkeakoulu.

Rivas J., Gimeno O., de la Calle R.G., Beltran F.J. 2009. Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect. *Journal of Hazardous Materials*. 169 (1-3), pp. 509-515.

Rivas, J.F., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous Materials*. B138, pp. 234-251.

Roberto Flores, Georgina Blass, Vanessa Dominguez. 2007. Soil remediation by an advanced oxidative method assisted with ultrasonic energy. *Journal of Hazardous Materials*. 140 (1-2), pp. 399-402.

Rohrs J., Ludwig G., Rahner D. 2002. Electrochemically induced reactions in soils - A new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 2: Remediation experiments with a natural soil containing highly chlorinated hydrocarbons. *Electrochimica Acta*. 47 (9), pp. 1405-1414.

Saichek R.E., Reddy K.R. 2003. Effect of pH at the anode for the electrokinetic removal of prenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*. 51, pp. 273 – 287.

Titov K., Komarov V., Tarasov V., Levitski A. 2002. Theoretical and experimental study of time domain-induced polarization in water-saturated sands. *Journal of Applied Geophysics*. 50 (4), pp. 417-433.

Tsai, T., Sah, J., Kao, C-M. 2009. Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: a laboratory feasibility study. *Journal of Hydrology*. 380, pp. 4-13.

U.S. EPA. 1995. In Situ Remediation Technology: Electrokinetics. EPA542-K-94-007. [WWW]. [Viitattu 8.8.2010]. Saatavissa: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/electro.pdf>

U.S. EPA., 2006. Engineering issue: In-situ chemical oxidation. EPA/600/R-06/072. 60 p.

Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J. L., Gamisans, X., Tuhkanen, T., 2009. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 166 (2-3), pp. 594-602.

Valeria S. Millioli, Denize D. C. Freire, Magali C. Cammarota. 2003. Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill. *Journal of Hazardous Materials*. 103 (1-2), pp. 79-91

Wang, Z. ja Fingas, M. 1995. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. 712, pp. 321-343.

Watts R.J., Foget M.K., Kong S.H., Teel A.L. 1999. Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. *Journal of Hazardous Materials*. 69 (2), pp. 229-243.

Watts R.J., Haller D.R., Jones A.P., Teel A.L. 2000. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*. 76 (1), pp. 73-89.

Watts R.J., Stanton P.C., Howsawheng J., Teel A.L. 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*. 36 (17), pp. 4283-4292.

Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P. 2002. Electrokinetic soil remediation - Critical overview. *Science of the Total Environment*. 289 (1-3), pp. 97-121.

Wittle, J.K. 2006. The Use of ElectroChemical GeoOxidation for the Destruction of PAHs in Crude. Oil Electro-Petroleum Inc. Conference paper. [WWW] [Viitattu 1.8.2010] Saatavissa: [http://ipcc.utulsa.edu/Conf2006/Papers/Wittle\\_65.pdf](http://ipcc.utulsa.edu/Conf2006/Papers/Wittle_65.pdf)

Vna 214/2007. Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. 1.3.2007.

Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., Ye, X. 2010. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*. 179 (1-3), pp. 533-539.

Yeh C.K.-J., Wu H.-M., Chen T.-C. 2003. Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems. *Journal of Hazardous Materials*. 96 (1), pp. 29-51.

Ympäristö.fi. 2010a. Maaperän pilaantumisen syyt ja esiintyminen Suomessa. [WWW] [Viitattu 1.8.2010] Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=11121&lan=fi>

Ympäristö.fi. 2010b. PIRTU -ekotehokkuuslaskentatyökalu. [WWW] [Viitattu 1.8.2010] Saatavissa: <http://www.environment.fi/default.asp?node=18872&lan=fi>

Ympäristö.fi. 2010c. Pilaantuneen maaperän ja pohjaveden riskinhallintaratkaisujen ekotehokkuus (PIRRE, PIRRE2). [WWW] [Viitattu 2.9.2010] Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=342780&lan=FI>

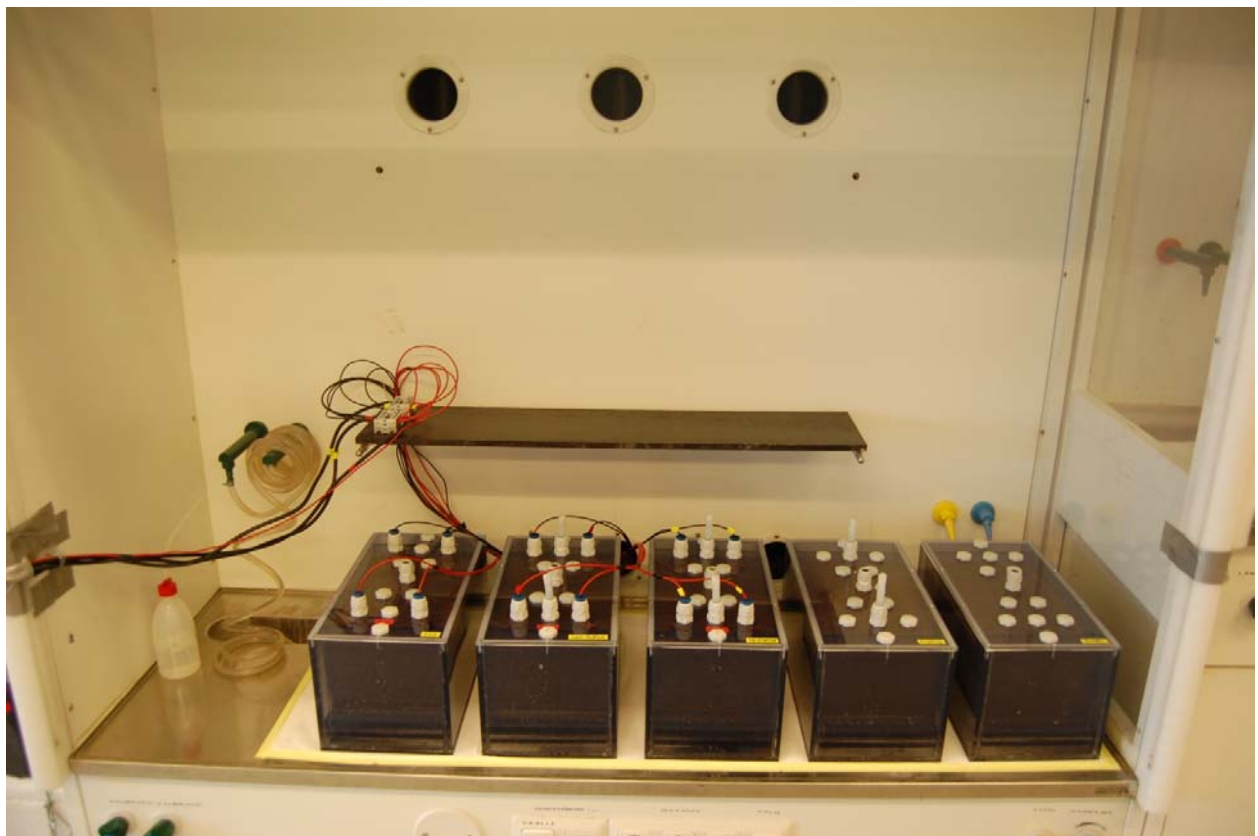
Ympäristöministeriö. 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa, saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti, loppuraportti. Ympäristösuojeluosaston muistio 5/1994, 3. painos. Painatuskeskus Oy, Helsinki. 218 s.

Yu D.-Y., Kang N., Bae W., Banks M.K. 2007. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere*. 66 (5), pp. 799-807.

**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista

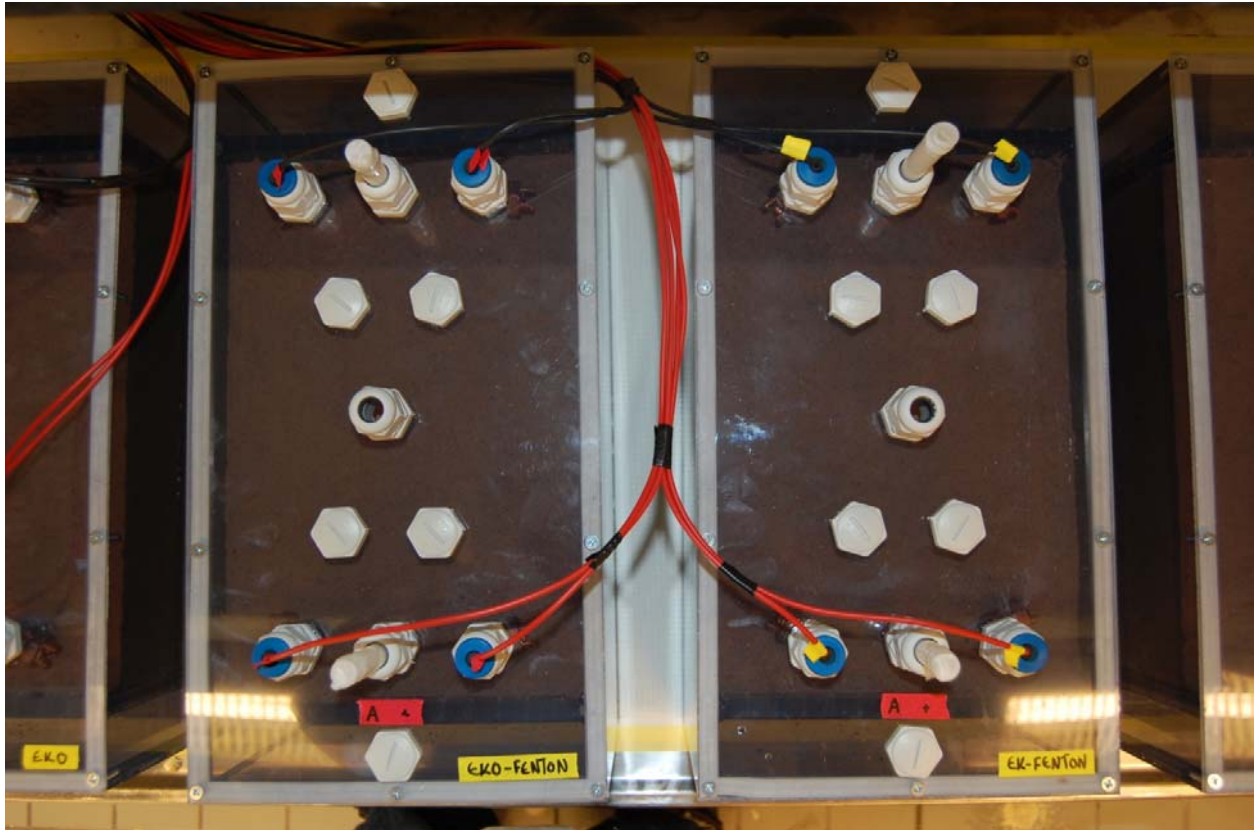


**Kuva 1.** Koejärjestelyn yleiskuvaus. Elektrokineetiikan virtalähteet vasemmalla ja kooreaktorit oikealla ilmastoidussa vetokaapissa.

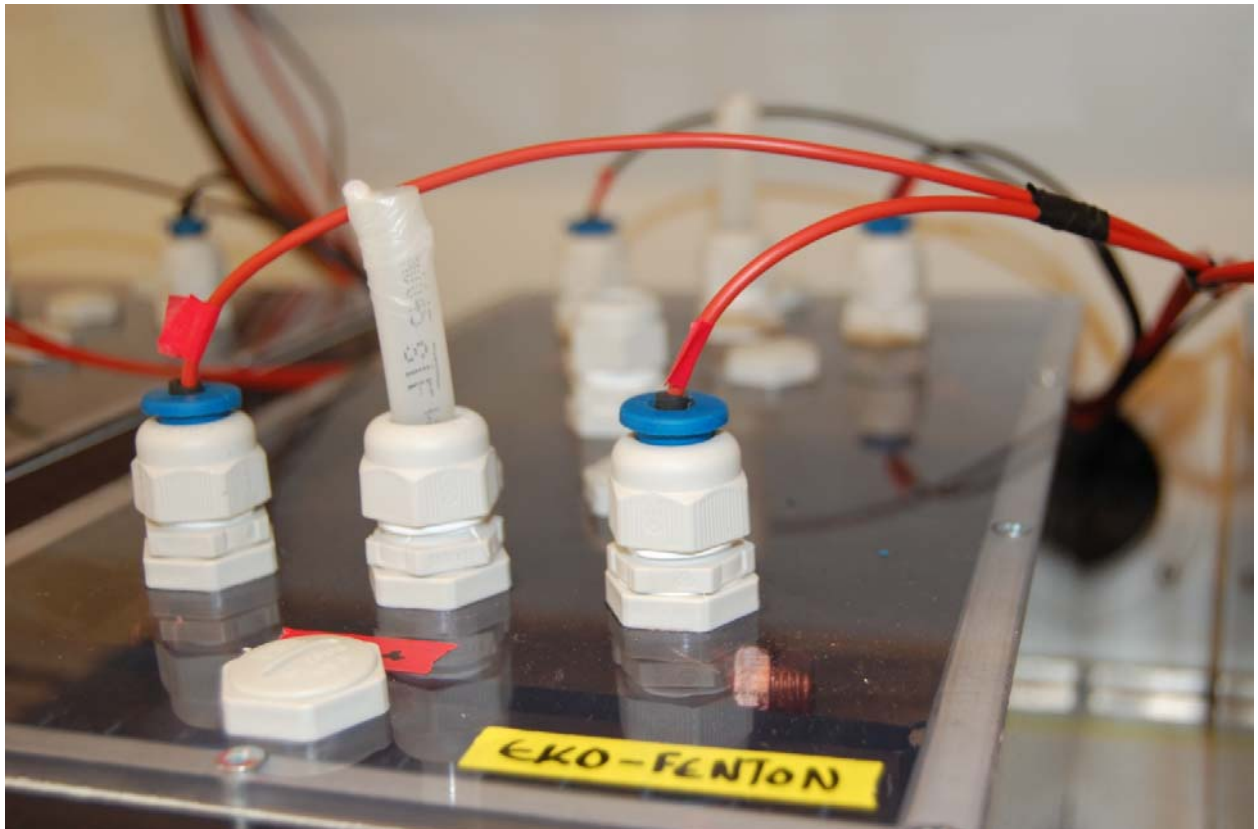


**Kuva 2.** Koejärjestelyn yleiskuvaus. Reaktorit vasemmalta oikealle. Elektrokemiallinen (EKO), elektrokemiallinen ja kemiallinen hapetus (EKO-FEN), elektrokineettiikka ja kemiallinen hapetus (EK-FEN), kemiallinen hapetus (FEN) ja vertailunäyte (nollanäyte) (BLK)

**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



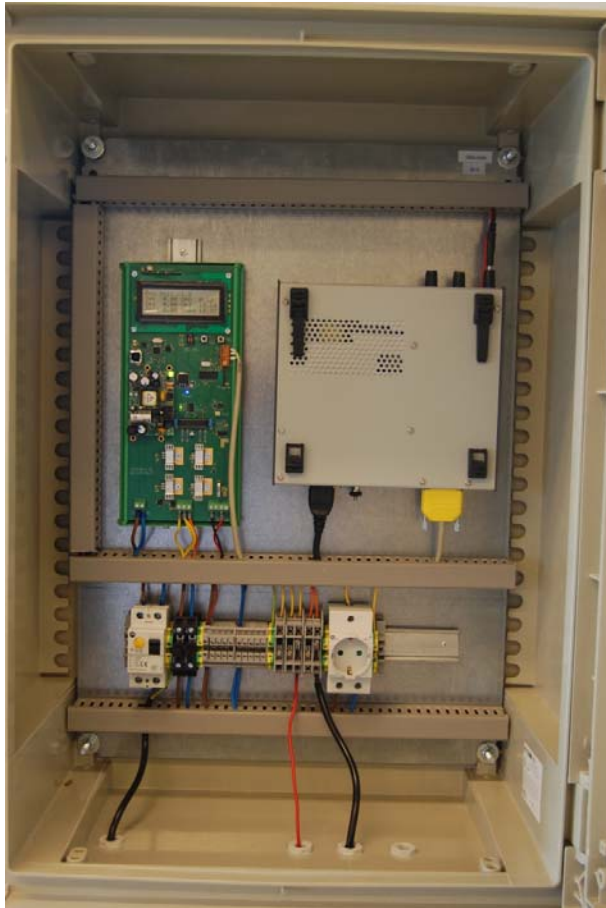
**Kuva 3.** Koejärjestelyn yleiskuvaus. Elektrodiin ja hapettimen syöttöpisteiden asettelu ylhäältäpäin.



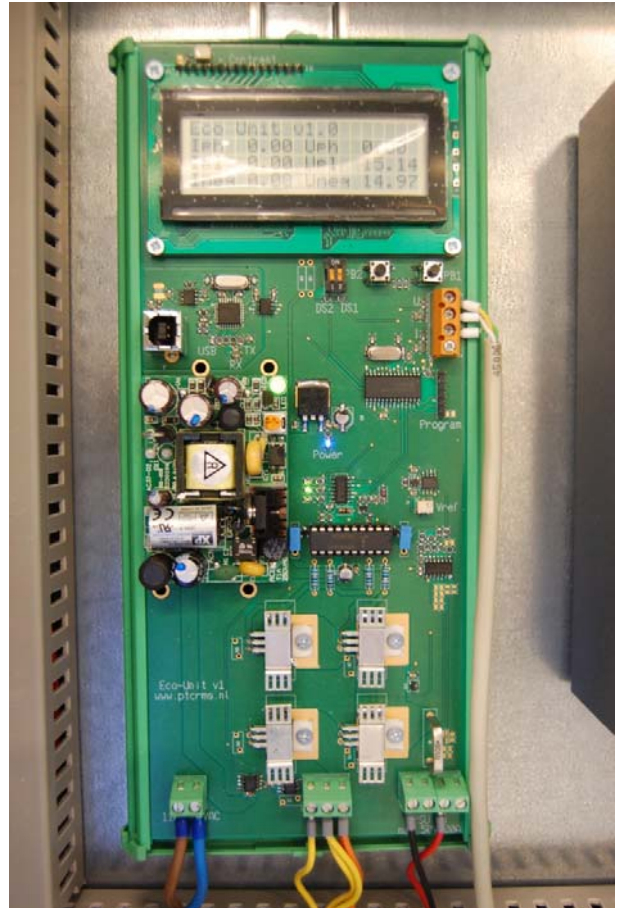
**Kuva 4.** Koejärjestelyn yleiskuvaus. Elektrodiin virransyötön ja hapettimen syöttöputkien läpiviennit.



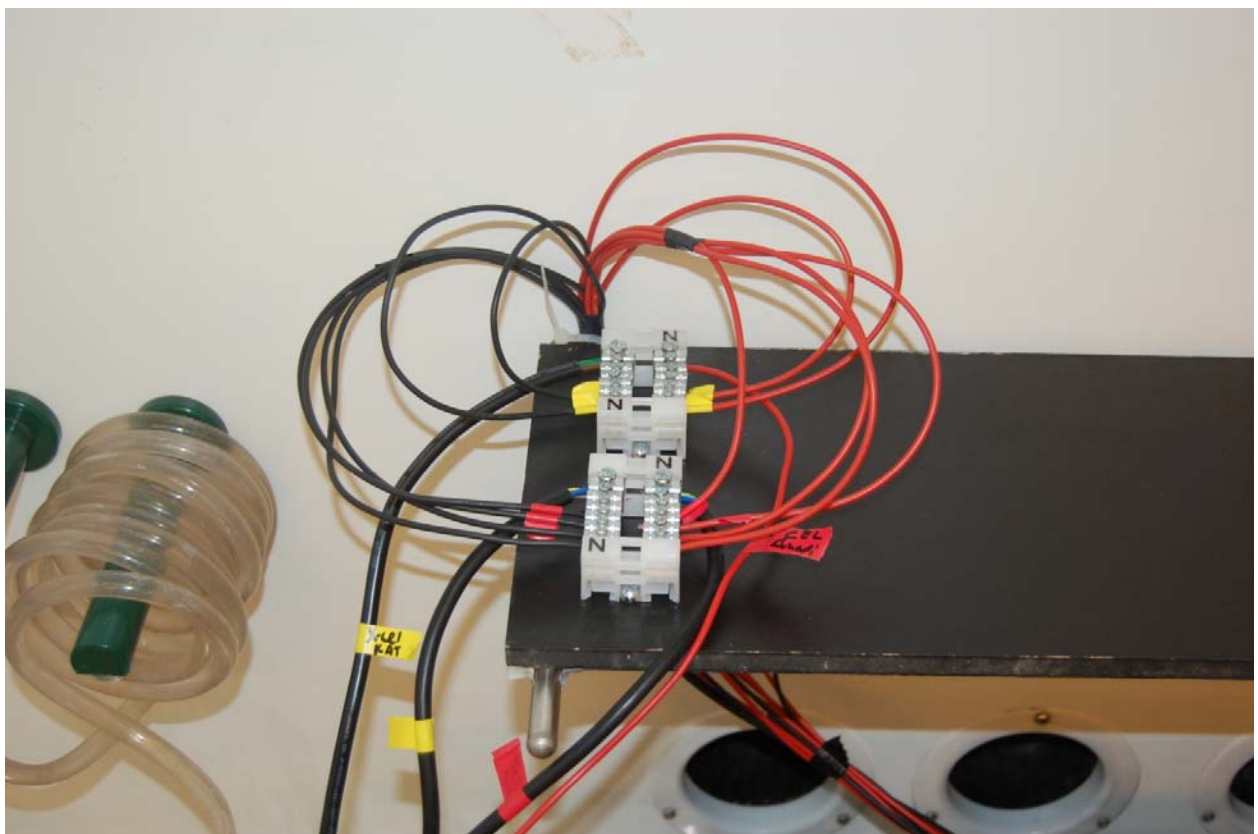
**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 5.** Virransyötön ohjausyksikkö



**Kuva 6.** Virransyötön ohjauksen piirilevy



**Kuva 7.** Virransyötön jako reaktoreihin ohjausyksiköltä

**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 8.** EKO ja EKO-FEN reaktorit kokeen lopuksi kannen poistamisen jälkeen. Hapetin oli aiheuttanut matriisin happikanavia EKO-FEN reaktorissa.



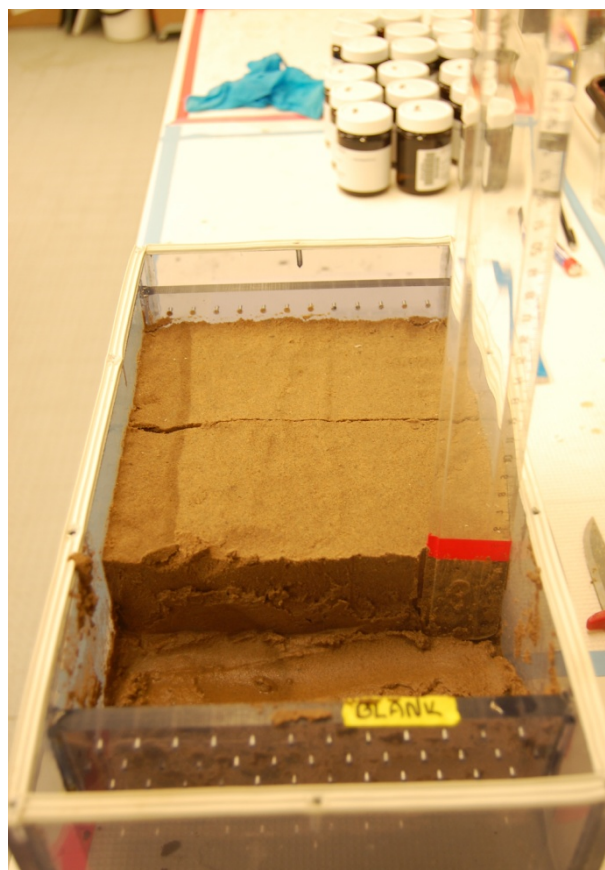
**Kuva 9.** EKO-FEN reaktorin elektrodien kupariliittimet katodilla olivat lievästi hapettuneet



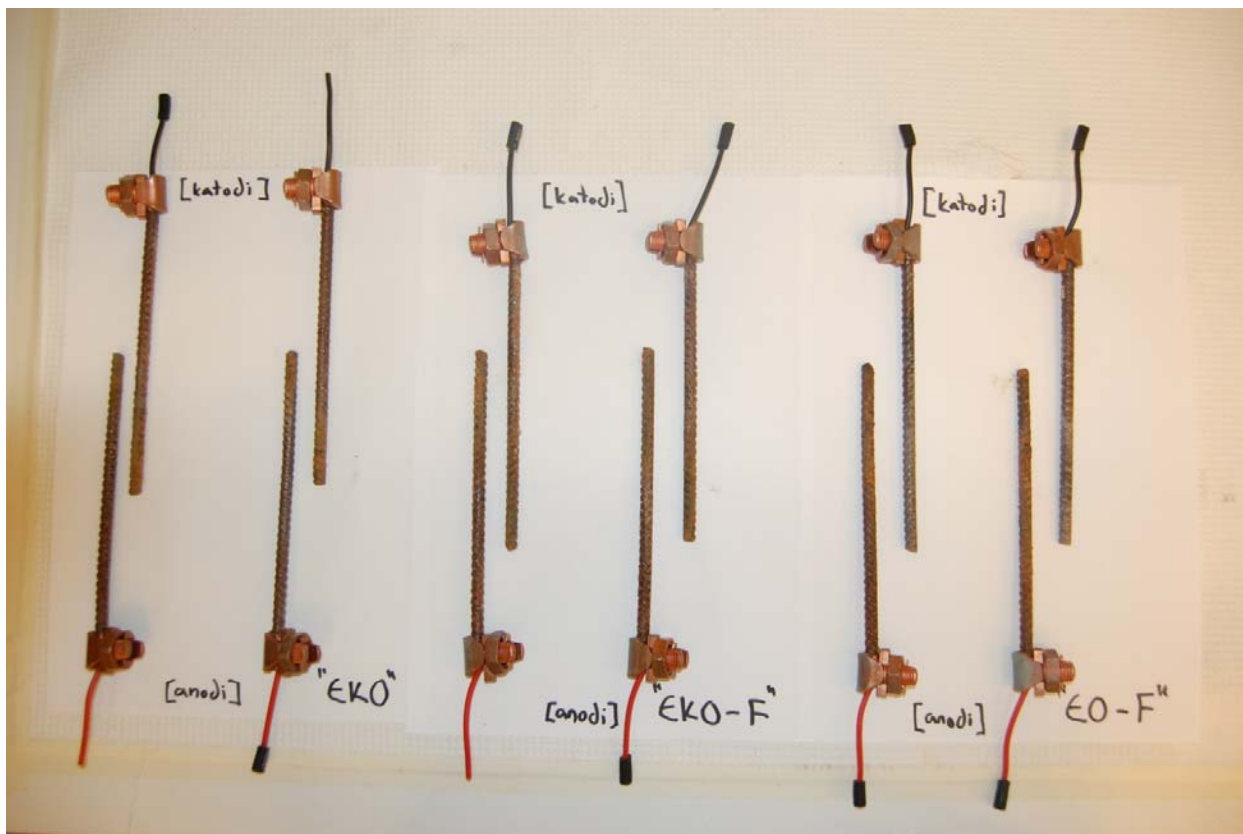
**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 10.** Reaktoreiden hapettimen syöttöputket kokeen jälkeen.



**Kuva 11.** Maa-aineksen poistaminen reaktorista osanäytteittäin horisontaalisesti ja vertikaalisesti



**Kuva 12.** Reaktoreiden elektrodit kokeen jälkeen



**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 13.** Tutkimusalueen ja kunnostuskohteen PPK ilmakuva ja aluerajaus. Punainen rajaa tontin, sininen tutkimusalueen PPK.



**Kuva 14.** Tutkimusalue PPK ennen pito-vaiheen kenttäkokeiden käynnistystä. Alue pääosin pysäköintikäytössä, sekä kulkuväylänä.



**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 15.** Tutkimusalueen PPK raivausta



**Kuva 16.** Alueen PPK täyttömaata



**Kuva 17.** Tutkimusalueen PPK raivausta. Hiekkamaa tuli vastaan noin 0,5 m.p.a.



**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 18.** Elektrodienn asennus työntämällä



**Kuva 19.** Elektrodienn asennus työntämällä



**Kuva 20.** Tutkimusalueen itäpuolen valmiiksi asennettu elektrodirivistö



**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 21.** Elektroodin kytkentä ja suojaus



**Kuva 22.** Alue peitettiin elektrodien asennuksen jälkeen soralla 10 cm paksuudelta tasaisemman hapettimen imeytyksen saavuttamiseksi.



**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 23.** Hapettimen syöttölinjojen asennusta



**Kuva 23.** Hapettimen syöttölinjoja



**Kuva 24.** Hapettimen syöttölinjojen kytkeytyminen kokoojakaivoon.



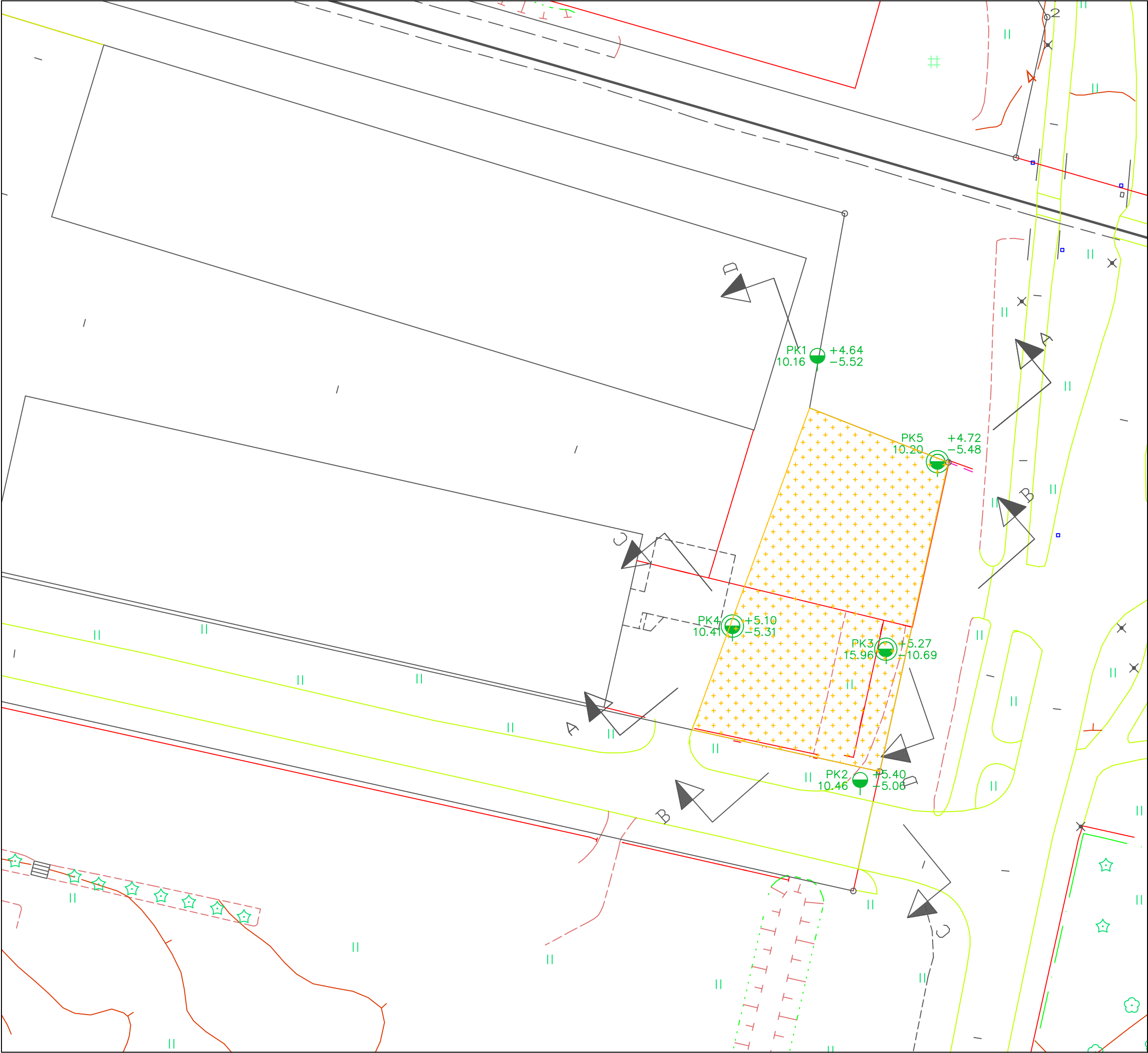
**Liite 1.** Valokuvia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeista



**Kuva 25.** Tutkimusalueen PPK/p1 peittotyöt valmiiden asennusten jälkeen



**Kuva 26.** Tutkimusalueen PPK/p1 peittotyöt valmiiden asennusten jälkeen



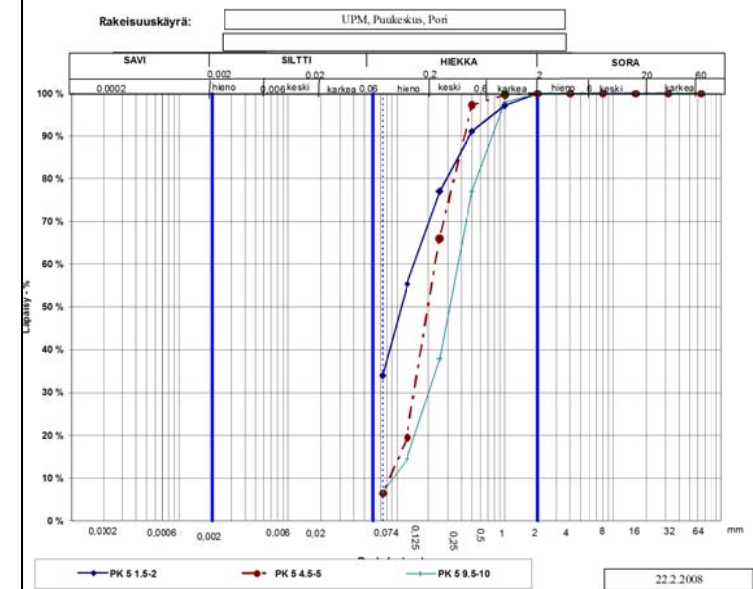
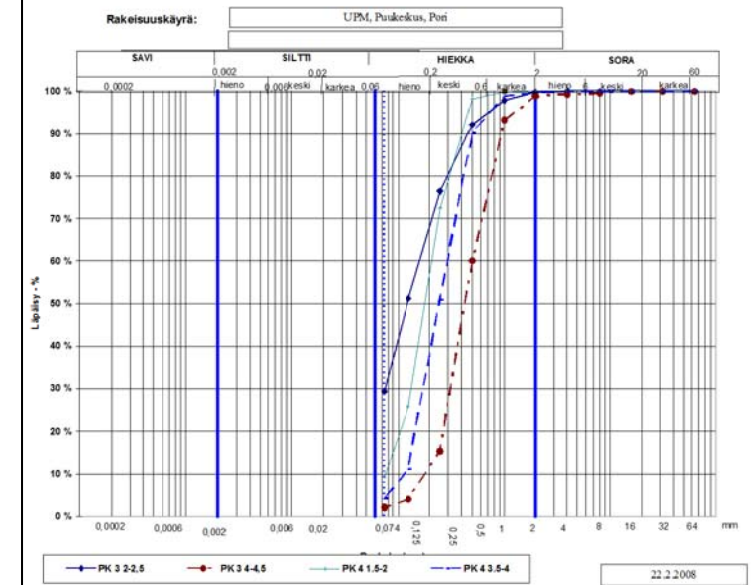
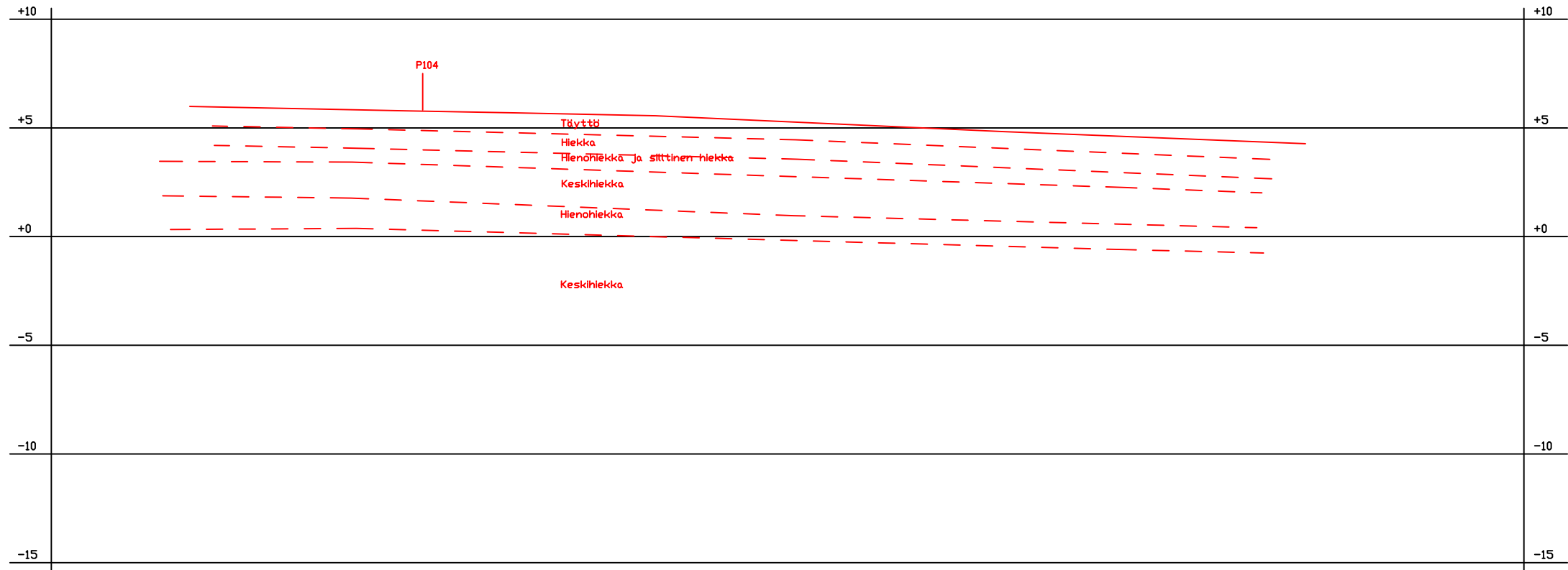
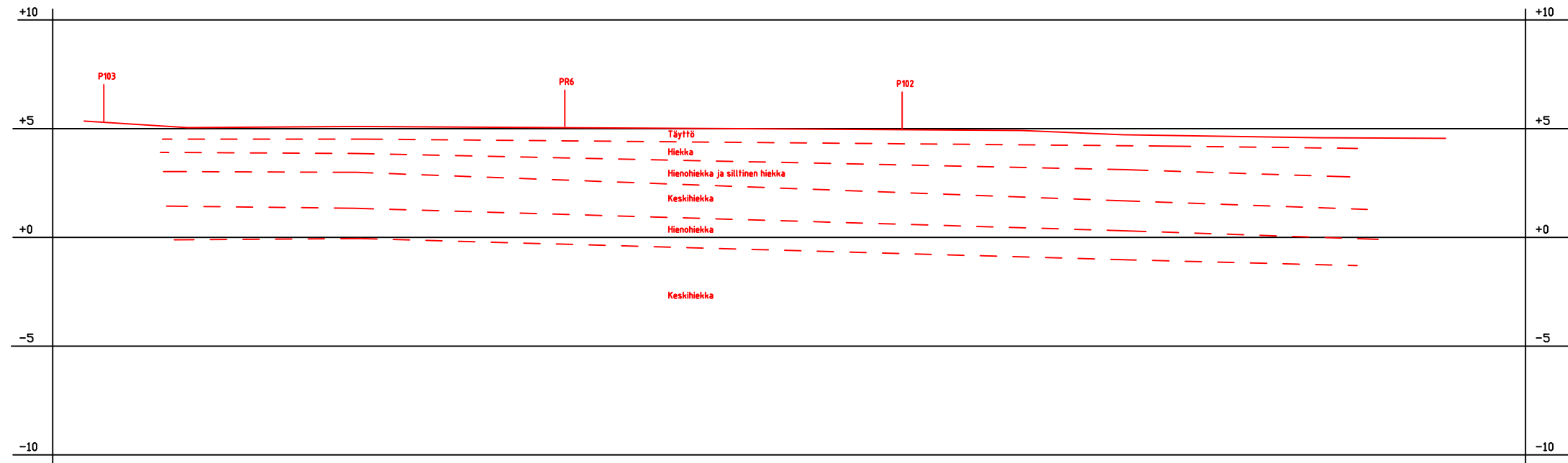
KARTAN YKSITYISKOHDAT

MERKKIEN SELITYKSET

- Poikkileikkausten merkinnät
- Tutkimusalue PPK
- Geotekninen painokairauspiste

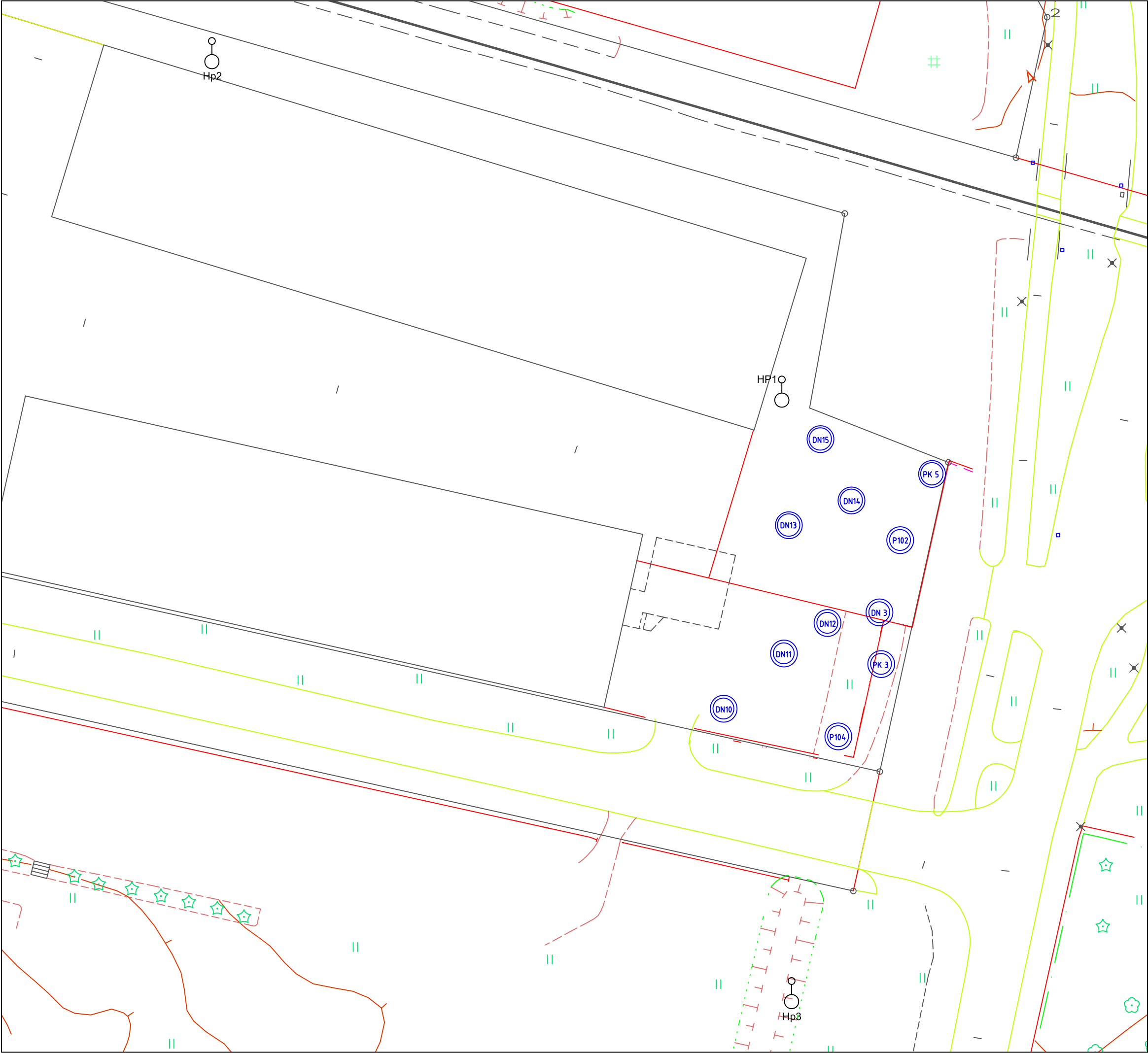
K.O.SA/KYLÄ		KORTT. TILA	TONTTI/RN:O	VIRANOMAISEN MERKINTÖJÄ		
RAKENNUSTOIMENPIDE				PIIRUSTUSLAJI		
Pilot-mittakaavan in situ				Yleiskartta		
RAKENNUSKOHTEN NIMI JA OSOITE				PIIRUSTUKSEN SISÄLTÖ		MITTAKAAVA
Tutkimusalue PPK				Asemapiirros, geoteknisen tutkimuksen kairauspisteet ja poikkileikkauspisteet		1:500
TALT.	PVM.	PIRT.	SUUN. ALA	TYÖ N:O	PIR. VERSIO N:O	
-	1.9.2010	J. Laitinen	YMP	-	1	
SUUN.	J. Laitinen	J. Laitinen				





K.OSA/KYLÄ		KORTTI. TILA		TONTTI/RN.O		VIRANOMAISEN MERKINTÖJÄ	
RAKENNUSTOMENPIDE				PIRUSTUSLAJI			
Pilot-mittakaavan in situ				Geotekninen			
RAKENNUSKOHTEN NIMI JA OSOITE				PIRUSTUKSEN SISÄLTÖ			
Tutkimusalue PPK				Maaperän poikkeikkaus			
				MITTAKAAVA			
				1:500			
T.A.L.T.	PVM	PIIRT.	SUUN. ALA	TYÖ N:O	PIIR. VERSIO N:O		
-	1.9.2010	J. Laitinen	YMP	-	1		
	SUUN.	HYV.					
	J. Laitinen	J. Laitinen					





KARTAN YKSITYISKOHDAT

MERKKIEN SELITYKSET

- Monitorointipiste, kairanäyte
- Pohjavesiputki, noudinnäyte

K.Osa/Kylä		Kortti, tila	Tontti/RN:o		Viranomaisen merkintöjä	
Rakennustoimenpide			Pirustuslaji			
Pilot-mittakaavan in situ			Yleiskartta			
Rakennuskohteen nimi ja osoite			Pirustuksen sisältö		Mittakaava	
Tutkimusalue PPK			Asemapiirros, maaperä- ja pohjavesinäytteiden näytteenottopisteet		1:500	
Talt.	Pvm.	Piirt.	Suun. ala	Työ n:o	Piir. versio n:o	
-	1.9.2010	J. Laitinen	YMP	-	1	
Suun.	J. Laitinen	J. Laitinen				



Asennettu 19.3.2007/Destia - Simo Murto



**RAMBOLL**

Gallen-Kallelankatu 8, 28100 PORI  
puh. 020 755 7010, fax. 020 755 7011  
sähköposti: etunimi.sukunimi@ramboll.fi

# POHJAVEDENPINNAN MITTAUS- JA ASENNUSKORTTI

Työnro 123120

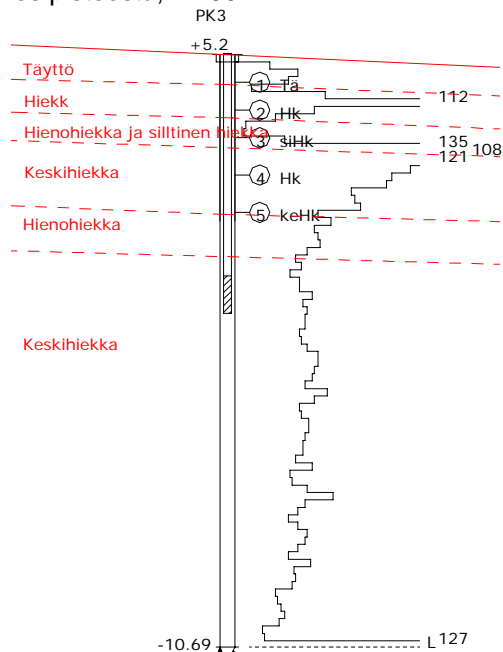
TILAAJA  
Doranova OyHAV. PUTKEN NRO  
**PVP 5**TYÖ  
Puukeskus, Pori

Karttalehti			HAVAINNOT			
Y= 1540984,402		X= 6820283,697	Havaintoväli			
TASOTIEDOT	JÄRJ.	N60	Pvm	Syv.	Taso	Huom.
	Syv.	Taso				
Suojaputken yläpää	renkaan reunus	+5,34				
Maanpinta	0	+5,41				
Suodattimen alap.syv	7	~-1,70				
RAKENNE						
Yläosan rakenne	lukittava suojaputki, RST					
Putkiaines Ø	PEH 60/4,8					
Suodatinmalli	0,3 mm siivilä					
Suodattimen pituus	1,0 m					
KUNTOTARKASTUS						
Pvm						
Alkusyvyys						
Syv. 1 min						
3 min						
5 min						
10 min						
			Asennus pvm 6.11.2008		Asentanut MJä/PVi	

**SUUNNITTELIJA**

EJu

Piirros pisteestä, 1:200

**KOHDE**

Puukeskus, Pori

Karttapiirros pisteen sijainnista  
1:500

Ks. karttaliite

**HUOM.**

### Liite 8. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeiden analyysitulokset

Tunniste	Koesarja	Osanäyte	Fraktio C10 - C21	Fraktio C21 - C40	Hiilivedyt C10-C40	Kromi, Cr	Rauta, Fe	Sinkki, Zn	Kupari, Cu	Lyijy, Pb	Nikkeli, Ni	Kromi, Cr EN 13656	Rauta, Fe EN 13656	Sinkki, Zn EN 13656	Kupari, Cu EN 13656	Lyijy, Pb EN 13656	Nikkeli, Ni EN 13656	pH (vesi, 25 °C)	K-A pitoisuus
			mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	mg/kg ka.	pH	%
NUL 1	NUL	000	580	67	650														93,2
NUL 2	NUL	000				3,9	3400	8,2	3	2,9	2,5							6,4	93,2
NUL 3	NUL	000	330	34	360	3,6	3200	7,5	2,9	3,2	2,4	11,5	8600	26	10,5	11,5	2,6	5,6	93,5
BLK AN1	BLK	111				3,4	3000	7,2	2,8	2,7	2,2							6,8	82,5
BLK MI1	BLK	222				3,7	3600	8	3,1	3,1	2,3							6,9	77,7
BLK CA1	BLK	333				3,8	3300	7,9	3	2,9	2,3							6,8	78,7
BLK 100	BLK	100	480	67	550														79,8
BLK 200	BLK	200	620	67	680														78,4
BLK 300	BLK	300	630	62	700														77,2
BLK 010	BLK	010	480	66	540														79,3
BLK 020	BLK	020	670	69	740														78,9
BLK 030	BLK	030	630	56	680														78,5
BLK 001	BLK	001	440	62	500														79,2
BLK 002	BLK	002	650	64	710														79,8
BLK 003	BLK	003	620	59	680														78,7
FEN AN1	FEN	111				3,8	3500	8	3,1	3	2,5							6,6	77,3
FEN MI1	FEN	222				4	3400	8,1	3,2	3	2,5							6,6	75,7
FEN CA1	FEN	333				3,9	3400	8,1	3,3	3,1	2,5							6,2	76,2
FEN 100	FEN	100	390	53	440														79,1
FEN 200	FEN	200	480	54	530														78,8
FEN 2001	FEN	200	470	66	530														78,9
FEN 300	FEN	300	570	51	620														78,2
FEN 010	FEN	010	370	53	430														78,7
FEN 020	FEN	020	550	57	610														78,7
FEN 030	FEN	030	680	58	740														77,9
FEN 001	FEN	001	420	61	480														79
FEN 002	FEN	002	420	46	460														77,9
FEN 003	FEN	003	610	57	670														77,8
EO-F AN1	EO-F	111				4,3	4700	9	3,6	3,4	3							4,4	76,9
EO-F AN2	EO-F	111				3,7	4000	8	3,2	3,2	2,7							4	77,8
EO-F MI1	EO-F	222				3,7	3600	8	3,2	3,1	2,5							5,7	77,4
EO-F CA1	EO-F	333				4,2	3800	8,7	3,4	3,5	2,6							8,4	76,6
EO-F 100	EO-F	100	380	56	440														78,7
EO-F 200	EO-F	200	560	64	620														76
EO-F 300	EO-F	300	580	55	640														77,2
EO-F 010	EO-F	010	390	60	450														76,8
EO-F 020	EO-F	020	580	60	640														76,6
EO-F 030	EO-F	030	670	61	730														76,8
EO-F 001	EO-F	001	390	48	430														76,5
EO-F 002	EO-F	002	540	52	590														76,8
EO-F 003	EO-F	003	610	49	660														76,9
EKO-F AN1	EKO-F	111				3,8	3400	8	3,1	3,1	2,3							6,7	76,6
EKO-F MI1	EKO-F	222				4,2	3800	8,8	3,3	3,3	2,6	10,6	7750	28,5	11,5	10	2,85	6,8	76
EKO-F CA1	EKO-F	333				4,7	4100	9,5	3,8	4	2,9							6,6	75,9
EKO-F CA2	EKO-F	333				4	3700	8,5	3,4	3,6	2,6							6,6	77,4
EKO-F 100	EKO-F	100	390	55	450														77,4
EKO-F 200	EKO-F	200	510	51	560														77,4
EKO-F 300	EKO-F	300	580	63	650														77,4
EKO-F 010	EKO-F	010	410	63	480														77,4
EKO-F 020	EKO-F	020	520	63	580														77,2
EKO-F 030	EKO-F	030	620	66	690														77,2
EKO-F 001	EKO-F	001	480	130	610														77,2
EKO-F 002	EKO-F	002	440	60	500														77
EKO-F 003	EKO-F	003	530	63	590														77,2
EKO AN1	EKO	111				4,2	3700	8,6	3,3	3,3	2,6							6,2	76,6
EKO MI1	EKO	222				4,2	3700	8,9	3,5	3,3	2,7							6,8	76,7
EKO CA1	EKO	333				3,9	3600	8,2	3,2	3,7	2,4							6,6	75,3
EKO 100	EKO	100	350	57	400														77,4
EKO 200	EKO	200	700	72	770														77,2
EKO 300	EKO	300	600	66	670														77
EKO 010	EKO	010	390	69	460														76,7
EKO 020	EKO	020	520	64	590														77,4
EKO 030	EKO	030	660	71	740														77
EKO 0301	EKO	030	660	73	730														77,6
EKO 001	EKO	001	580	64	640														77,3
EKO 002	EKO	002	470	81	550														77,1
EKO 003	EKO	003	340	84	420														76,9



Liite 9. Pilot-mittakaavan kenttäkokeiden maanäytetulokset

Näytetiedot				Öljyhiilivetyjakeet							Polyaromaattiset hiilivedyt																		
Pistetunnus	Näytteenotto	Syvyys	Kuiva-aine	Bensiini	Keskitisleet			Raskaat öljyjakeet			Summa	Naphtalene	Ace naphtylene	Ace naphtene	Fluorene	Phenan threne	Anth racene	Fluo ranthene	Pyrene	Benzo(a)ant hracene	Chrysene	Benzo(b) fluoranthene	Benzo(k) fluoranthene	Benzo(a)py rene	Dibenzo (ah)anthracene	Benzo(ghi) perylene	Indeno(123c d)pyrene	PAH 16 EPA	PAH 10 VROM
Koodi / koordinaatti	Päivämäärä	Metriä mp.	% (m/m)	(mg/kg)	C10-C12	C12-C16	C16-C21	C21-C30	C30-C35	C35-C40	C10-C40	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
DN1	6.11.2008	3,0									85																		<20
DN10	1.7.2009	2,0	97,6								<38	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,0050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,20	<0,095
DN10	1.7.2009	4,0	84,9								<38	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,0050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,20	<0,095
DN10	8.9.2009	4,0																											
DN10	2.12.2009	4,0	90,6		1000	3000	1200	200	22	6	<5400	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,0050	<0,027	<0,730	<0,098	<0,010	<0,170	<0,093	<0,230	<0,010	<0,100	<0,110	<1,60	<0,670
DN10	10.3.2010	4,0	91,9		93	260	100	350	77	<12,0	900	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,013	<0,0050	0,01	0,06	0,016	<0,010	0,013	0,01	0,018	<0,010	0,01	0,01	0,2	0,095
DN10	31.5.2010	4,0	92,3		3	23	18	89	19	6	150	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	0,01	<0,0050	<0,010	0,01	0,01	<0,010	0,01	<0,010	0,01	<0,010	<0,010	<0,20	<0,095	
DN10	8.9.2010	4,0	92,7								38	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	0,01	<0,0050	<0,010	0,01	0,01	<0,010	0,01	<0,010	0,01	<0,010	<0,010	<0,20	<0,095	
DN11	15.11.2006	1,0									1400																		
DN11	15.11.2006	4,0									3800																		
DN11	15.11.2006	5,0									15																		
DN11	1.7.2009	2,0	95,6		24	81	30	12	6	6	140	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	0,017	<0,0050	0,013	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,010	0,01	0,01	0,2	0,095
DN11	1.7.2009	4,0	87,5		2500	4700	1600	280	61	21	9200	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,015	0,005	0,14	0,15	0,083	0,059	0,11	0,044	0,13	<0,010	<0,054	<0,069	0,85	0,59
DN11	8.9.2009	3,0	94		3	23	12	12	6	6	51																		
DN11	8.9.2009	4,0	84,9		1900	4500	1600	320	65	17	8400	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	0,0073	0,029	0,26	0,047	0,056	0,11	0,038	0,1	<0,010	<0,010	<0,010	0,65	0,28
DN11	8.9.2009	5,0	89,7		8,7	27	20	51	16	6	130																		
DN11	8.9.2009	6,0	87,2		12	48	29	240	56	7,5	400																		
DN11	2.12.2009	4,0	84,4		970	2200	760	190	39	<12,0	4200	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	0,024	0,005	0,01	0,087	0,018	0,01	0,036	0,018	0,049	<0,010	<0,010	<0,010	0,23	0,11
DN11	10.3.2010	4,0	85		80	270	100	91	21	6	570	<0,010	<0,050	0,01	0,01	0,052	0,01	0,083	0,069	0,039	0,033	0,077	0,019	0,04	0,01	0,01	0,01	0,42	0,28
DN11	31.5.2010	3,0	96,6		3	7,6	6,6	29	6,6	6	52	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,010	<0,010	0,01	0,01	0,01	0,2	0,095
DN11	31.5.2010	4,0	82,7		4200	9700	3200	770	140	41	18000	<0,010	<0,050	0,044	0,061	0,081	0,029	0,63	0,53	0,26	0,25	0,11	0,066	0,16	0,014	0,16	0,16	2,6	1,8
DN11	8.9.2010	4,0	87,4		550	1900	810	200	47	14	3500	<0,010	<0,050	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,057	0,014	0,01	0,01	0,011	0,033	0,01	0,01	0,041	0,2	0,098
DN12	15.11.2006	0,5																											370
DN12	15.11.2006	1,0									1900																		380
DN12	15.11.2006	2,0									3200																		
DN12	1.7.2009	2,0	88,9		--	--	--	--	--	--	<38	<0,010	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,0050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,20	<0,095	
DN12	1.7.2009	4,0	88,3		1600	3700	1200	160	20	<9,0	6600	0,01	<0,050	0,12	0,29	0,53	0,021	0,38	0,32	0,12	0,017	0,071	0,033	0,075	<0,010	0,039	0,071	2,1	1,3
DN12	8.9.2009	4,0	81,6		1300	2500	750	100	19	<6,0	4600	1,7	<0,050	0,37	0,68	1,7	0,099	0,71	0,37	0,18	0,17	0,089	0,042	0,11	<0,010	0,06	0,023	6,3	4,8
DN12	8.9.2009	5,0	92,3		2200	4600																							



LIITE 9. Pilot mittakaavan vesinäytteiden tulokset

Näytetiedot		Metallit ja puolimetallit										
Pistetunnus	Näytteenotto	Arsenikki	Kadmium	Kromi	Kupari	Rauta	Ferrorauta	Ferrirauta	Elohopea	Nikkeli	Lyijy	Sinkki
Koodi	Päivämäärä	As ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Cd ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Cr ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Cu ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Fe ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Fe(II) ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Fe(III) ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Hg ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Ni ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Pb ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )	Zn ( <sup>mg</sup> / <sub>kg</sub> )
HP1	3.3.2009	8,9	0,88	9,4	64	27	0,093	27	<0,050	40	25	1300
HP1	2.6.2009	<5,0	<0,40	<1,0	6,5				<0,050	6,8	<5,0	<10
HP1	8.9.2009											
HP1	2.12.2009											
HP1	10.3.2010											
HP1	31.5.2010											
HP1	3.9.2010	11	0,54	9,6	38	42	0,3	40	<0,050	21	23	420
HP2	3.3.2009	<5,0	<0,40	<1,0	<5,0	0,17	0,063	0,11	<0,050	17	<5,0	470
HP2	2.6.2009	7,6	<0,40	7,6	24				<0,050	18	16	430
HP2	8.9.2009											
HP2	2.12.2009											
HP2	10.3.2010											
HP2	31.5.2010											
HP2	3.9.2010	<5,0	<0,40	7,2	30	10	0,11	10	<0,050	16	14	1200
HP3	3.3.2009	<5,0	<0,40	<1,0	12	1,2	<0,050	1,2	<0,050	9,3	<5,0	44
HP3	2.6.2009	<5,0	0,43	15	40				<0,050	24	34	1300
HP3	8.9.2009											
HP3	2.12.2009											
HP3	10.3.2010											
HP3	31.5.2010											
HP3	3.9.2010	<5,0	<0,40	7,6	39	7,8	<0,050	8	<0,050	16	36	190
KAIVO	3.3.2009	<5,0	<0,40	<1,0	5,8	0,69	<0,050	0,66	<0,050	9,3	<5,0	<10
KAIVO	2.6.2009	7,4	0,42	16	70				<0,050	19	88	210
KAIVO	8.9.2009											
KAIVO	2.12.2009											
KAIVO	10.3.2010											
KAIVO	31.5.2010											
KAIVO	3.9.2010	<5,0	<0,40	<1,0	37	2,1	0,059	2,1	<0,050	43	<5,0	30



